

# Gaschromatographischer Nachweis von Carbonylverbindungen in der Atmosphäre – Untersuchungen zu Quellen und Senken

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte  
Dissertation

vorgelegt von  
Dipl.-Ing. Birgit Traser, geb. Svrčina  
aus Darmstadt

Berichterstatter:	Prof. Dr. K. Bächmann
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. M. Rehahn
Tag der Einreichung:	09. Juli 2010
Tag der mündlichen Prüfung:	25. Oktober 2010

Darmstadt 2011



Meiner Familie



Diese Arbeit wurde im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr. K. Bächmann in der Zeit von Oktober 2000 bis Juni 2010 angefertigt.

Herrn Prof. Dr. K. Bächmann möchte ich an dieser Stelle für die Anregung zu der Arbeit und seine freundliche Unterstützung und Diskussionsbereitschaft danken.

Weiterhin danke ich allen Kollegen und Kolleginnen des Arbeitskreises und des Instituts für die gute Arbeitsatmosphäre und ihre Hilfsbereitschaft bei den Feldexperimenten. Ein besonderer Dank für die ausgezeichnete fachliche und persönliche Zusammenarbeit geht dabei an Dr. Sven Pötzsch, Dr. Helge Kramberger-Kaplan und Helga Pooya.

Mein Dank geht auch an Herrn Thoran aus der Chemikalienausgabe und stellvertretend für die Fachbereichswerkstatt an Herrn Jung.

Für die Ermöglichung des Feldexperiments an der HLUG-Station Darmstadt Hügelstraße und die Bereitstellung des HLUG-eigenen Messbusses geht mein Dank an die Mitarbeiter von der HLUG. Bei Frau Ulitzsch von der Firma Merck möchte ich mich für die freundliche und schnelle Bereitstellung der benötigten Daten bedanken.

Teile dieser Arbeit wurden vom Bundesministerium für Bildung und Forschung im Rahmen des atmosphärischen Forschungsprogrammes AFO 2000 gefördert. Für die gute Zusammenarbeit im Rahmen des Verbundprojektes FEBUKO möchte ich mich bedanken bei dem Projektleiter Prof. Dr. Hartmut Herrmann vom Institut für Troposphärenforschung (IFT) in Leipzig, sowie den vielen Mitarbeitern des IFT Leipzig, der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus und des Zentrums für Umweltforschung in Frankfurt, die sich während der beiden langen Messkampagnen in Thüringen als gute Kollegen erwiesen.

Weiterhin möchte ich mich bedanken bei Dr. Dirk Klingler für die Einführung in die multilinare Regression, Dr. Steffen Hain-Würtenberger für die Rechnungen und Diagrammbearbeitungen im Mathcad, Dr. Bettina Wittmeyer, Dr. Verena Hücker und Urte Neugebauer für ihre Diskussionsbereitschaft und Anregungen.

Dank sagen möchte ich weiterhin meiner Familie, besonders meiner Mutter. Ihre Unterstützung machte die Entstehung dieser Arbeit erst möglich.

Meinem Mann Steffen möchte ich danken für seine Unterstützung und Geduld.



---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Analytische Grundlagen</b>	<b>4</b>
3.1	<i>Direkte Analyse</i>	5
3.2	<i>Anreicherung</i>	5
3.2.1	Anreicherungen ohne Derivatisierung	5
3.2.2	Anreicherungen mit Derivatisierung	6
3.3	<i>Interferenzen</i>	12
3.3.1	Chemische Interferenzen	12
3.3.2	Physikalische Interferenzen	15
3.4	<i>Analytische Methoden</i>	16
3.4.1	Flüssigchromatographie	16
3.4.2	Gaschromatographie	17
3.5	<i>Kalibrierung</i>	18
3.5.1	Gasphasenkalibrierung	18
3.5.2	Flüssigkalibrierung	19
<b>4</b>	<b>Atmosphärenchemische Grundlagen</b>	<b>20</b>
4.1	<i>Aldehyde und Ketone in der Atmosphäre</i>	20
4.1.1	Primäre Quellen	20
4.1.2	Sekundäre Quellen	23
4.1.3	Photochemische Bildungsreaktionen von Aldehyden und Ketonen	25
4.1.4	Abbaumechanismen von Aldehyden und Ketonen	32
4.1.5	Weitere Senken	35
4.2	<i>Bestimmung des biogenen Anteils</i>	36
4.3	<i>Mehrphasenprozesse in der Atmosphäre</i>	39
4.3.1	Aerosolpartikel in der Atmosphäre	39
4.3.2	Carbonylverbindungen in Aerosolen	40
4.3.3	Die Rolle der Aerosole bei der Wolkenbildung	40

---

<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>42</b>
5.1	<i>Geräte und Chemikalien</i>	42
5.2	<i>Verfahrenshinweise</i>	44
5.2.1	Derivatisierung und Aufarbeitung der Flüssigstandards	44
5.2.2	Probenvorbereitung und Aufarbeitung	44
5.2.3	Probenahme	45
5.3	<i>Durchführung der Feldexperimente in Darmstadt und Umgebung</i>	46
5.3.1	Feldmessungen in Darmstadt	47
5.3.2	Feldmessungen auf der Neunkircher Höhe	48
5.4	<i>Feldmesskampagnen FELDEX 2000 und ZITTEX 2002</i>	49
5.4.1	Zielsetzung	49
5.4.2	Beschreibung der Messstandorte	49
5.5	<i>Feldmesskampagne FEBUKO</i>	52
5.5.1	Das Konzept von FEBUKO/MODMEP	52
5.5.2	Beschreibung des Messstandortes und der Messkriterien	52
<b>6</b>	<b>Ergebnisse der analytischen Methodenentwicklung</b>	<b>56</b>
6.1	<i>Probenahme, Derivatisierung und gaschromatographische Analyse</i>	56
6.1.1	Identifizierung der derivatisierten Carbonylverbindungen im Chromatogramm	56
6.1.2	Optimierung der Reaktionsbedingungen der Standardflüssigphasenreaktion	58
6.1.3	Aufarbeitung der Proben	59
6.2	<i>Teil-Automatisierung der Probenahme – Validierung</i>	59
6.3	<i>Entwicklung eines KI-Denuders zur Ozonabscheidung</i>	61
6.3.1	Ozonabbaukapazität	62
6.3.2	Validierung der KI-Denuder	64
6.4	<i>Kalibrierung und Nachweisgrenzen</i>	68
6.5	<i>GC/MS-Messungen der derivatisierten Aldehyde und Ketone</i>	72
6.5.1	Analyse der Massenspektren aus Kalibrierstandards	72
6.5.2	Identifizierung unbekannter Analyten	74
<b>7</b>	<b>Ergebnisse der atmosphärenchemischen Messungen</b>	<b>78</b>
7.1	<i>Messungen nahe verschiedener Quellen</i>	78
7.1.1	Emissionsmessungen DA-Citytunnel	78
7.1.2	Feldmessungen an der HLUG Messstation Hängelstraße	81
7.1.3	Feldmessungen auf der Neunkircher Höhe	82



---

7.1.4	Vergleichende Betrachtungen	85
7.1.5	Verhältnisse	91
7.2	<i>Feldmessungen an der TUD Lichtwiese</i>	94
7.2.1	3-Tagesprofil vom 14.-16.08.2002	95
7.2.2	Messung vom 29.-30.07.2003	112
7.2.3	Tagesprofil vom 16.01.2001	124
7.3	<i>Feldexperiment FELDEX 2000</i>	129
7.3.1	Einordnung der Messbedingungen und Witterungsverhältnisse	129
7.3.2	Ergebnisse der Messungen der Carbonylverbindungen	130
7.4	<i>Feldexperiment ZITTEX 2002</i>	134
7.4.1	Einordnung der Messbedingungen und Witterungsverhältnisse	134
7.4.2	Ergebnisse der Messungen der Carbonylverbindungen	135
7.5	<i>Quantitative Bestimmung des anthropogenen und biogenen Anteils</i>	143
7.6	<i>Vergleichende Betrachtungen zur qualitativen Bestimmung des biogenen Anteils</i>	147
7.7	<i>Feldmesskampagne FEBUKO</i>	152
7.7.1	Charakterisierung des Messgebietes	153
7.7.2	Meteorologische, synoptische und strömungstheoretische Betrachtung der Feldmessereignisse	154
7.7.3	Aldehyde und Ketone in Gas- und Flüssigphase	155
7.7.4	Vergleiche der Stationen und Messereignisse untereinander	158
7.7.5	Wiederfindungsraten	160
7.7.6	Berechnete Wolkenwasserkonzentrationen	164
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>173</b>
<b>9</b>	<b>Literatur</b>	<b>176</b>
<b>10</b>	<b>Anhang</b>	<b>187</b>
10.1	<i>Auslegung und Beschichtung der Denuder</i>	187
10.2	<i>GC-Methoden</i>	189
10.3	<i>GC-MS</i>	191
10.4	<i>Daten aus Quellenmessungen</i>	193
10.5	<i>Daten aus Tagesprofilen an der TU-Lichtwiese</i>	195
10.6	<i>Daten aus Tagesprofilen vom Kleinen Feldberg und Zittau</i>	205
10.7	<i>Daten der Feldmesskampagne FEBUKO</i>	210



## 1 Einleitung

Anthropogene Luftverunreinigungen existieren seit der Mensch das Feuer gebraucht. Während bei bäuerlichen und nomadischen Kulturen die Probleme durch Beheizung und Beleuchtung überwiegend in den Behausungen auftraten, verschlechterten sich in den bevölkerungsreichen Städten der Hochkulturen auch die Außenluftverhältnisse. Schon im Jahre 61 n. Chr. beklagte sich Plinius der Ältere über die schlechte Luft in Rom (WEEBER 1990). Regionale Probleme traten in der folgenden Zeit vor allem dort auf, wo viele Menschen auf engem Raum lebten. Zum globalen Problem entwickelten sich anthropogene Emissionen aber erst mit der „Industriellen Revolution“. Aber selbst hier sah man noch keinen Anlass, sich mit den Substanzen auseinanderzusetzen, die bei z. B. Verbrennungsprozessen oder Synthesen in die Luft entwichen. Ein Wendepunkt wurde erst mit dem Auftreten gefährdender Ereignisse sowohl für Ökosysteme als auch für die Bevölkerung erreicht. Ein solches Ereignis ist sicherlich der Wintersmog 1952 in London, als Folge dessen mehrere tausend Menschen starben. Auch durch weitere massive Probleme (Saurer Regen, Sommersmog, Ozonloch, Treibhauseffekt), sah man die Notwendigkeit, sich mit dem Medium Luft, seinen Reaktanden und Reaktionen auseinanderzusetzen und die Emission von Schadstoffen zu reglementieren. Gleichzeitig kam es zur Etablierung der Atmosphärenchemie als eigenständigem, interdisziplinärem Forschungszweig.

In den letzten drei Jahrzehnten hat das Interesse an der Reinhaltung der Atmosphäre stark zugenommen. Durch den Einbau von Filtern und Katalysatoren konnten die Schadstoffemissionen der Industrie und des Kraftfahrzeugverkehrs um ein Vielfaches gesenkt werden. Auch ist man mittlerweile soweit, den Kraftfahrzeugverkehr in Städten durch Mautabgaben oder Fahrverbote zu beschränken. Problematisch sind aber weiterhin der hohe Kohlendioxidausstoß und das Auftreten von bodennahem Ozon und anderen Oxidantien. Um den Einfluss dieser anthropogen emittierten Substanzen auf die Atmosphäre beurteilen zu können, ist ein umfassendes Wissen über Quellen, Senken und Reaktionen aller beteiligten Stoffe nötig. Eine Kernfrage ist hierbei auch die Unterscheidung anthropogener und biogener Quellen, die es letztendlich auch ermöglichen soll, politische Maßnahmen zum Schutz der Atmosphäre zu treffen. Während primäre Emissionen anthropogenen aber auch biogenen Ursprungs noch relativ einfach durch Messungen direkt vor Ort zu identifizieren und zu quantifizieren sind, stößt man bei der Bestimmung der Herkunft von sekundären Verbindungen, also die Quellen der Vorläufersubstanzen, auf erhebliche Probleme.

Bei der Analyse von atmosphärenchemischen Verbindungen hat man es häufig mit geringkonzentrierten und/oder kurzlebigen Substanzen zu tun. Die genaue Erfassung niedrigkonzentrierter Stoffe erfordert einen erhöhten analytischen Aufwand. So können diese Analyten sehr häufig nur mit Hilfe einer vorherigen Anreicherung gemessen werden. Dabei wird die Probenahme nicht selten zusätzlich durch in der Atmosphäre enthaltene, reaktive Stoffe, wie z. B. Ozon, beeinträchtigt. Weitere Probleme treten bei der Interpretation der erhaltenen Daten auf. Um den anthropogenen Anteil der Emissionen abschätzen zu können,

müssen Kenntnisse über biogene Quellen vorhanden sein. Diese biogenen Emissionen treten in den wärmeren Monaten deutlich verstärkt auf und bilden dann den größeren Anteil, der in der Atmosphäre auftretenden Analyten. Das parallele Auftreten von Emission, Photochemie, Transportvorgängen und Depositionsprozessen lässt kausale Schlüsse nur unter bestimmten Voraussetzungen zu. Meteorologische und topographische Einflüsse bestimmen den Verlauf von Konzentrationsprofilen ebenfalls maßgeblich und erschweren damit die Quellenzuordnung.

In dieser Arbeit wurden in der Atmosphäre enthaltene Aldehyde und Ketone untersucht, die zu den Substanzen gehören, die nur in geringen Mengen in der Atmosphäre enthalten sind (ca. 1-1000 ppt). Diese haben in der Atmosphäre eine Verweildauer im Bereich von Stunden bis Tagen und sind damit die ersten stabilen Zwischenprodukte beim wichtigen photochemischen Reaktionskomplex, dem radikalischen Abbau von Kohlenwasserstoffen zu  $\text{CO}_2$ . Damit stellen sie wichtige Mosaiksteine für das Gesamtbild der atmosphärischen Vorgänge dar. Carbonylverbindungen gehören, wie die leichteren Kohlenwasserstoffe, zu den flüchtigen organischen Verbindungen (VOC, volatile organic compounds), die sowohl biogen als auch anthropogen direkt emittiert werden können. Treten sie in hohen Konzentrationen auf, wie z. B. im dichten Stadtverkehr, wirken viele Aldehyde und Ketone toxisch auf Pflanzen, Tiere und Menschen.

Aldehyde und Ketone beeinflussen die Vorgänge in der Atmosphäre in besonderem Maße, da bei ihrem Abbau zu  $\text{CO}_2$  die Bildung von troposphärischem Ozon begünstigt ist. Grund dafür ist das viel höhere Oxidationspotential der Aldehyde und Ketone im Vergleich zu gesättigten Kohlenwasserstoffen (KW) oder einfachen Alkoholen. Für eine maximale Ozonbildung ist ein bestimmtes KW/ $\text{NO}_x$ -Verhältnis notwendig, da nur dann die geringsten Radikalverluste in den Reaktionsketten auftreten. Sobald sich dieses Verhältnis verschiebt, verkürzen sich die Reaktionszyklen und die Ozonbildung nimmt ab. In  $\text{NO}_x$ -armen Gebieten (z. B. auf dem Land) kehrt sich dieser Prozess um, Kohlenwasserstoffe werden unter Ozonverbrauch abgebaut. Weiterhin spielen Carbonylverbindungen eine wichtige Rolle bei der Entstehung von Sekundärem Organischem Aerosol (SOA) und somit auch bei der Wolkenbildung. Daraus ergibt sich, dass die Belastung der Atmosphäre, die sich aus der Atmosphärenchemie der Aldehyde und Ketone ergibt, direkte und indirekte Auswirkungen auf die Veränderung des Klimas und die Gesundheit der Menschen hat. Gleichzeitig gibt es über viele dieser Verbindungen noch zu wenig Informationen bezüglich ihrer Entstehung, Verteilung und ihrem Abbau. So zeigte sich z. B., dass bei der Nutzung von Biokraftstoffen ein Vielfaches an Carbonylverbindungen emittiert wird als beim Gebrauch von konventionellen Kraftstoffen. All die oben genannten Gründe führen zu der Erkenntnis, sich in verstärktem Maße mit den Quellen und Senken von Aldehyden und Ketonen intensiv zu beschäftigen.

## 2 Aufgabenstellung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in der Entwicklung bzw. Weiterentwicklung analytischer Verfahren zur Bestimmung in Wolkenwasser enthaltener und gasförmiger Carbonylverbindungen. Die Ergebnisse sollten dazu verwendet werden Bilanzen zu erstellen, die nachgewiesenen Aldehyden und Ketonen bestimmte Quellen zuweisen. Diese können primärer oder sekundärer Natur, biogen oder anthropogen sein. Ein weiterer Schwerpunkt sollte auf der Erforschung der chemischen und mikrophysikalischen Prozesse während der Bildung und Auflösung von Wolken liegen. Aus der Aufgabenstellung ergibt sich für die Arbeit die Gliederung in einen analytischen und einen atmosphärenchemischen Teil.

Im **analytischen Teil** sollten folgende Ziele erreicht werden:

- Weiterentwicklung eines bestehenden Probenahmeverfahrens für die Bestimmung von gasförmigen Carbonylverbindungen. Das Verfahren sollte für den Dauereinsatz bei Feldexperimenten ausgelegt werden und die korrekte Probenahme unter widrigen Bedingungen, wie hohe Luftfeuchtigkeit, Wind und starke Sonneneinstrahlung, gewährleisten.
- Entwicklung einer Ozonabscheidetechnik zur artefaktfreien Probenahme von Carbonylverbindungen in der Atmosphäre. Der quantitative Abbau des troposphärischen Ozons sollte dabei über einen Zeitraum von mindestens 24 Stunden gegeben sein. Adsorptionseffekte am Abscheidematerial sollten erkannt und minimiert werden.
- Auslegung eines Analyseverfahrens für den quantitativen Nachweis von Carbonylverbindungen in Wolkenwasser.
- Bestandsaufnahme der in der Atmosphäre vorkommenden Carbonylverbindungen. Die Identifizierung der nicht im Standard enthaltenen Carbonylverbindungen sollte durch den Einsatz eines Gaschromatographen mit anschließender Massenspektrometrie (GC-MS) verwirklicht werden.

Im **atmosphärenchemischen Teil** sollten folgende Ziele angestrebt werden:

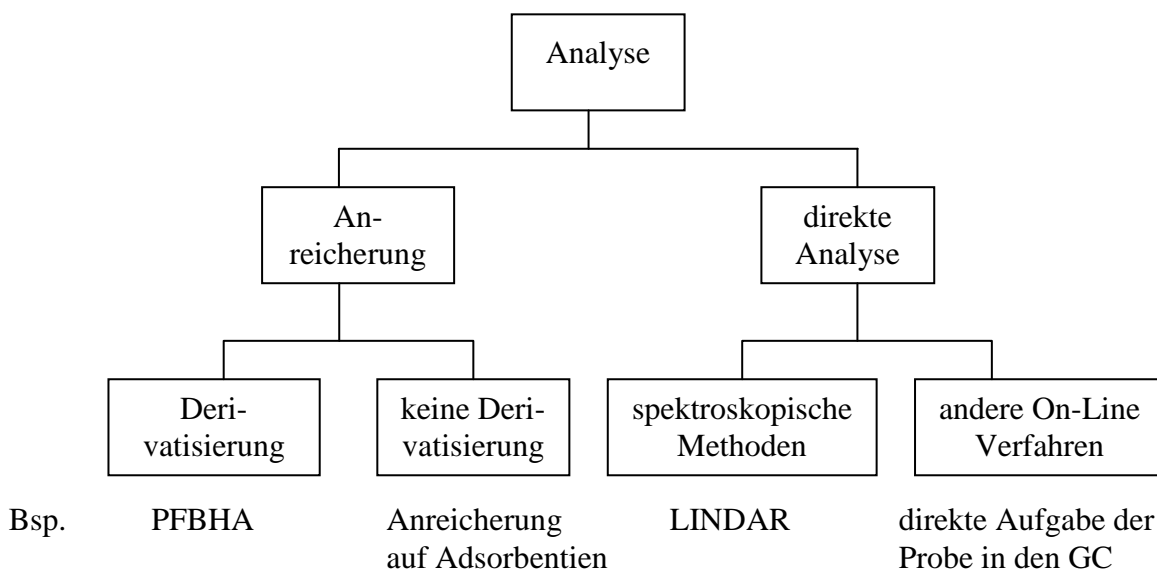
- Identifizierung von Leitsubstanzen durch Emissionsmessungen an ausgesuchten Standorten und Aufnahme von Tagesprofilen an verschiedenen Orten und bei unterschiedlichen meteorologischen Bedingungen.
- Diskussion und Interpretation der Tagesprofile unter Einbeziehung meteorologischer Daten.
- Bilanzierung der gemessenen Emissionen mit Hilfe von statistischen Methoden und die Aufklärung von Quellen (primär biogen/anthropogen, sekundär biogen/anthropogen).
- Erstellung eines umfangreichen zeitaufgelösten Datensatzes von Konzentrationen und Mischungsverhältnissen in der Gasphase und im Wolkenwasser während des Durchgangs eines Luftpaketes durch eine orographische Wolke im Zusammenhang mit der Feldmesskampagne FEBUKO, sowie die Interpretation der gewonnenen Daten zur Aufklärung der Phasenübergangsprozesse und chemischen Reaktionen während eines Wolkendurchgangs.

### 3 Analytische Grundlagen

Carbonylverbindungen in der Atmosphäre wurden erst seit Anfang der 60er Jahre untersucht. Die ersten Messungen beschränkten sich auf Formaldehyd, weil dieses in deutlich höheren Konzentrationen in der Atmosphäre vorkommt als höhermolekulare Aldehyde. Eine größere Bandbreite von Aldehyden und Ketonen in der Atmosphäre wurde erst Anfang der 80er Jahre zum ersten Mal erfaßt (CARLIER ET AL. 1986).

Das Problem der geringen Konzentration vieler Aldehyde und Ketone löst man häufig durch Anreicherung z. B. bei der Probenahme. Dabei kann es, je nach Methode, zu Interferenzen mit in der Atmosphäre enthaltenen Spurengasen kommen. Während für die Formaldehyd-Analytik vorwiegend spektroskopische Methoden zum Einsatz kommen, erfordert die Analyse der Carbonylverbindungen die vorherige Auftrennung, beispielsweise durch eine chromatographische Säule. In den folgenden Unterkapiteln werden die angesprochenen Themen genauer erläutert.

Bei der Analyse von Luftproben gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten: die Anreicherung der Probe bei der Probenahme oder die Untersuchung durch direkte Überführung der Analyten in das analytische System (On-line Meßmethoden). Die folgende Abbildung zeigt die unterschiedlichen Möglichkeiten der Analyse auf. Deren detaillierte Beschreibung folgt in den Kapiteln 3.1 und 3.2.



**Abbildung 3-1:** Unterschiedliche Möglichkeiten der Analyse.

### 3.1 Direkte Analyse

Die direkte Analyse wird meist mit Hilfe spektroskopischer Methoden durchgeführt. Von Vorteil sind hier ein geringes Risiko der Probenveränderung und das Entfallen jeglicher Aufarbeitung der Probe. Eine Automatisierung ist meistens leicht zu erreichen. Zu den Nachteilen gehören eine eher eingeschränkte Auswahl an Detektoren und eine geringe Selektivität der Analyten bei der Probenahme, was sich negativ auf die Nachweisempfindlichkeit auswirkt. Ist eine Analyse vor Ort nicht möglich, kann man die Luftproben in ein Behältnis (Metallkugeln oder –kanister, Teflonbeutel) abfüllen und die Analyse im Labor durchführen. Die Haltbarkeit der Probe ist durch reaktive Luftbestandteile oder durch Adsorptionseffekte allerdings begrenzt.

Bei Carbonylverbindungen wird diese Art der Probenahme nur für kurzkettige Homologe (vor allem Formaldehyd) genutzt.

### 3.2 Anreicherung

Anreicherungen bei der Probenahme sind vor allem bei sehr niedrig konzentrierten Analyten nötig. Nachteilig wirkt sich hier aus, dass nicht nur die Analyten, sondern gleichzeitig die unerwünschte Matrix aufkonzentriert wird. Aus diesem Grund wird häufig der Nachweis der Analyten durch eine einfache Anreicherung nicht verbessert. Eine mögliche Lösung dieses Problems kann eine Anreicherung mit Derivatisierung sein.

#### 3.2.1 Anreicherungen ohne Derivatisierung

Die Anreicherung auf geeigneten Adsorbentien oder das Ausfrieren der gesamten Probe (Kryosampling) bietet den Vorteil durch Erhöhung des Sammelvolumens auch gering konzentrierte Analyten zu erfassen.

Die Probenahme mit Adsorbentien wird standardmäßig für die Analyse von flüchtigen organischen Substanzen eingesetzt. Nach der Probennahme, bei der die Luftprobe durch das adsorbierende Material gesaugt wird, werden die Analyten durch Elution oder Thermodesorption vom Adsorptionsmaterial gelöst und analysiert.

Da Carbonylverbindungen bezüglich ihrer Polarität und ihres Molekulargewichts sehr vielseitig sind, gibt es kein universelles Adsorbens. Zum Einsatz kommt z. B. Tenax®, ein Polymer des 2,6-Diphenyl-p-phenylenoxids (z. B. YOKOUCHI AND SANG 1991). Angereichert werden können Carbonylverbindungen mit sechs bis zehn Kohlenstoffatomen, bei gleichzeitiger Kühlung auch flüchtigere Aldehyde und Ketone. Weitere Adsorbentien, die sich allerdings nur sehr eingeschränkt für Carbonylverbindungen eignen, sind Kohlenstoffmolekularsiebe und graphitisierter Kohlenstoff. Durch eine Kombination beider Materialien, können C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> Carbonylverbindungen abgeschieden werden.

Bei der Anreicherung mit Hilfe von Gefrierfallen wird die Luftprobe durch tiefkalte Flüssigkeiten soweit abgekühlt (ca.  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), dass die Analyten zusammen mit der in der Luft enthaltenen Feuchtigkeit ausfrieren. Zur Analyse wird die gefrorene Probe anschließend auf Raumtemperatur gebracht und das Eluat dem analytischen System zugeführt. Vorteile dieser Methode sind eine hohe Sammeleffizienz von nahezu 100 %. Die Probenanreicherung hängt aber stark von der absoluten Luftfeuchtigkeit ab. Als Vorteil gilt desweiteren die Konservierung der Analyten in der Wassermatrix bei tiefen Temperaturen. Nachteile sind der hohe experimentelle Aufwand, aber auch Probleme bei zu hoher oder wechselnder Luftfeuchtigkeit, die beim Auskristallisieren zu Verstopfung der Sammelapparatur führen kann. Mit Artefaktbildung durch Reaktionen mit oxidierenden Verbindungen innerhalb der Probe ist ebenfalls zu rechnen, weswegen die Probe bei längerer Aufbewahrung gekühlt werden muss. Möglich ist auch eine Entwässerung der Luft (z. B. mit  $\text{MgClO}_4$  oder Membrantrocknern), der Verlust von polaren Analyten ist dabei aber nicht auszuschließen.

Mit dieser Apparatur können atmosphärische Carbonylverbindungen von  $\text{C}_2$  bis  $\text{C}_{5(6)}$  nachgewiesen werden (GOLDAN ET AL. 1997). Der Einsatz dieser Methode bleibt aber weitgehend auf spezielle, hochreaktive und temperaturempfindliche Analyten beschränkt.

### 3.2.2 Anreicherungen mit Derivatisierung

Eine weitere Möglichkeit der Anreicherung bietet die Derivatisierung der zu messenden Analyten. Die Analyten werden während der Anreicherung durch eine chemische Reaktion umgesetzt. Von Vorteil ist hier, dass einerseits die restliche Matrix fast vollständig ausgeblendet werden kann, da nur Substanzen mit bestimmten Funktionalitäten reagieren. Andererseits werden die physikalischen und chemischen Eigenschaften homogenisiert, was die Analyse vereinfacht. Zudem kann die Einführung von detektoraktiven Gruppen zusätzlich die Nachweisempfindlichkeit verbessern. Allerdings kann es durch diese zusätzlichen Schritte zu Fehlern der Probe, wie z. B. Kontamination, kommen.

Für die Probenahme mit Derivatisierung stehen verschiedene Methoden zu Verfügung, die im Folgenden hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit bei Carbonylverbindungen diskutiert werden. Dabei wird auch auf die passenden Derivatisierungsreagenzien eingegangen.

- **Festphasenkartuschen**

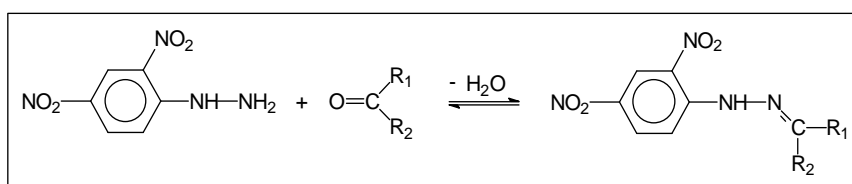
Die in dieser Arbeit angewandte Methode zur Anreicherung von Analyten ist der Einsatz von beschichteten Festphasenkartuschen (SPE-Kartuschen, SPE: solid phase extraction). Die Probeluft wird dabei durch ein mit dem Derivatisierungsreagenz beschichteten Adsorbens gesaugt. Ausgewählte Analyten reagieren dort mit dem Reagenz und können anschließend mit einem geeigneten Lösemittel von der Kartusche eluiert werden.



Von Vorteil sind bei diesem Verfahren die leichte Handhabung und die Möglichkeit zur (Teil)-Automatisierung. Die Kartuschen können vor einem Feldexperiment im Labor vorbereitet werden, teilweise sind sogar schon einsatzbereite Kartuschen im Handel. Vor der Probenahme sind dann keine weiteren Vorbereitungen nötig. Die Lagerung der unbeprobten und der beprobten Kartuschen ist ebenfalls kein Problem. Zur Elution benötigt man meist nur wenige Milliliter Lösungsmittel, was der Nachweisempfindlichkeit zugute kommt. Durch die hohe Aufkonzentrierung der Analyten in der Kartusche besteht aber die Gefahr von Interferenzen mit anderen Luftbestandteilen (s. Kapitel 3.3.1).

Wichtige Voraussetzung für eine vollständige Reaktion ist eine hohe Konzentration des Derivatisierungsmittels auf der Festphase, da die meisten Derivatisierungsreaktionen Gleichgewichtsreaktionen sind. Im Folgenden soll auf einige Derivatisierungsreagentien für Carbonylverbindungen eingegangen werden.

➤ Als Derivatisierungsreagenz für Carbonylverbindungen wird am häufigsten **Dinitrophenylhydrazin (DNPH)** verwendet. Es reagiert mit Aldehyden und Ketonen zu den entsprechenden Hydrazonen.

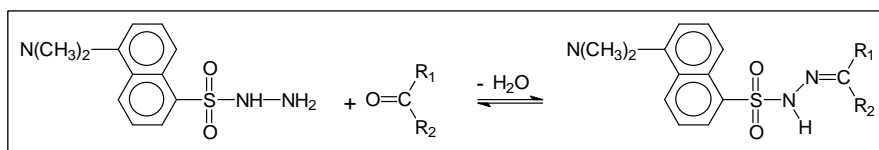


**Abbildung 3-2:** Reaktion von DNPH mit Carbonylverbindungen.

Für die Adsorption werden unterschiedliche Kartuschenmaterialien eingesetzt. Bei der Verwendung von Silicagel als Adsorptionsmaterial verläuft die Reaktion von höheren und hydroxylierten Carbonylverbindungen nicht vollständig. Der Messbereich ist somit auf kurzkettige und aromatische Carbonylverbindungen beschränkt (SESANA ET AL. 1991, SHEPSON ET AL. 1991). Probleme mit dem Umsatz gibt es bei der Reaktion von Ketonen in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit. Es ist anzunehmen, dass sich in der Kartusche aufgrund des polaren Adsorptionsmaterials Luftfeuchtigkeit abscheidet und Reaktionswasser sammelt. Dies wirkt sich negativ auf die Gleichgewichtslage der Umsetzung aus, insbesondere bei den reaktionsträgeren Analyten. Weiterhin hat sich der Einsatz von DNPH-beschichteten RP-C<sub>18</sub>-Kartuschen (RP: reversed phase) als günstig erwiesen (ZHOU AND MOPPER 1990, KOOTSTRA ET AL. 1995, E. GROSJEAN ET AL. 1996). Durch die Modifizierung des Silicagels mit Dimethyloctadecylsilan entsteht eine unpolare Oberfläche auf der sich kein Wasser anreichern kann. Damit wird das Reaktionsgleichgewicht in Richtung der Reaktionsprodukte verschoben. Die eben beschriebenen Nachteile der Silicagelkartuschen treten hier nicht auf, weil die feste Phase unpolar ist. Für die Analyse werden die DNPH-Derivate meist mit Hilfe der HPLC getrennt und mittels UV-Absorption detektiert. Außer

den genannten Sammelphasen können in Einzelfällen noch weitere wie z. B. Glasfaserfilter oder Florisil (LIPARI AND SWARIN 1985) benutzt werden. Diese besitzen aber nur eine geringe Bedeutung.

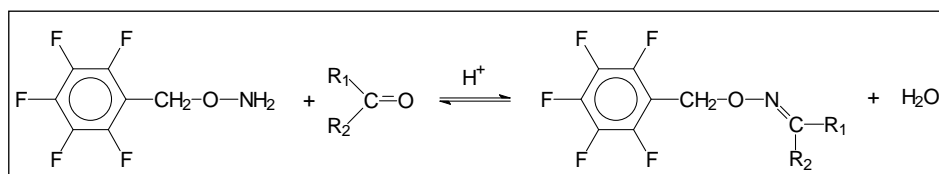
- Ein weiteres Derivatisierungsreagenz ist **Dansylhydrazin** (2-Dimethylaminonaphtalin-sulfonsäurehydrazin) **DNSH**. Auf der Sammelphase läuft mit Carbonylverbindungen folgende Reaktion zum Hydrazon ab:



**Abbildung 3-3:** Reaktion von DNSH mit Carbonylverbindungen.

Als Festphasen werden silanisierte Glasperlen, Silicagel und RP-C<sub>18</sub>-Material eingesetzt. Wie bei den DNPH-Festphasenextraktionskartuschen hat auch hier das RP-C<sub>18</sub>-Material Vorteile bei der Anreicherung von reaktionsträgeren Analyten (z. B. Ketonen). Die DNSH-Derivate können flüssigchromatographisch oder kapillarelektrophoretisch (PEREIRA 2002) getrennt werden. Als Detektionsmethoden kommen UV-Absorption oder Fluoreszenz in Frage.

- In dieser Arbeit wurde die Derivatisierung mit **2,3,4,5,6-Pentafluorbenzylhydroxylamin** (**PFBHA**) durchgeführt. Die Reaktion lässt sich sowohl im wässrigen Medium als auch auf der Festphase (RP-C<sub>18</sub>) durchführen:



**Abbildung 3-4:** Reaktion von PFBHA mit Carbonylverbindungen.

Das Verfahren wurde ursprünglich zum Nachweis von Carbonylverbindungen in ozonisiertem Trinkwasser eingesetzt und in der Umwelt- und Lebensmittelanalytik (z. B. für Ketosteroide, Prostaglandine, Thromboxane, Zucker) verwendet. Von SCHLOMSKI 2000 wurde es erstmals erfolgreich bei der Luftprobennahme von Carbonylverbindungen zum Einsatz gebracht. Von Vorteil sind hier die schnelle und vollständige Reaktion aller Carbonylverbindungen mit dem Derivatisierungsreagenz sowie die empfindliche Detektion mit dem Elektroneneinfangdetektor (ECD) nach gaschromatographischer Trennung. Bei unsymmetrischen Carbonylverbindungen können durch die C=N-Doppelbindung allerdings Diastereomere entstehen, die bei der gaschromatographischen Trennung meistens aufgespalten werden.

Einige Arbeitsgruppen (z. B. SPAULDING 1999) setzen die so erhaltenen Derivate zusätzlich mit Hilfe von *Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid* (BSTFA) zu einem TMS-Ether um. Bei dieser Reaktion werden eventuell enthaltene Hydroxylgruppen der Carbonylverbindungen durch einen Ether ersetzt. Dadurch soll die Nachweisbarkeit der polaren Hydroxyaldehyde und –ketone im Gaschromatograph verbessert werden. Gleichzeitig besteht allerdings die Gefahr durch einen weiteren Aufarbeitungsschritt zusätzliche Kontaminationen in die Probe zu bringen.

- **Gaswaschflasche**

Eine andere Methode zum Anreichern von Luftinhaltsstoffen ist eine **Gaswaschflasche** (engl.: Impinger). Die Luftprobe wird durch ein Lösemittel oder eine Lösung, die ein Derivatisierungsmittel enthält, geleitet. Aufgrund des Verteilungsgleichgewichts treten die Analyten von der Gasphase in die Flüssigphase über. Die kurzen Verweilzeiten der Gasblasen in der Lösung erfordern eine schnelle Aufnahme und/oder Derivatisierung der Analyten. Meistens ist der Umsatz nicht quantitativ. Dieses Verfahren erreicht durch das große Volumen  $V_{fl}$  der Sammelflüssigkeit und den apparativ bedingten geringen Volumenfluss  $\dot{V}_{gas}$  (auch abhängig von der Flüchtigkeit des Lösemittels) nur geringe Anreicherungsfaktoren  $F$ . Die Gaswaschflasche besitzt einen Anreicherungsfaktor von  $F \leq 1000$ .

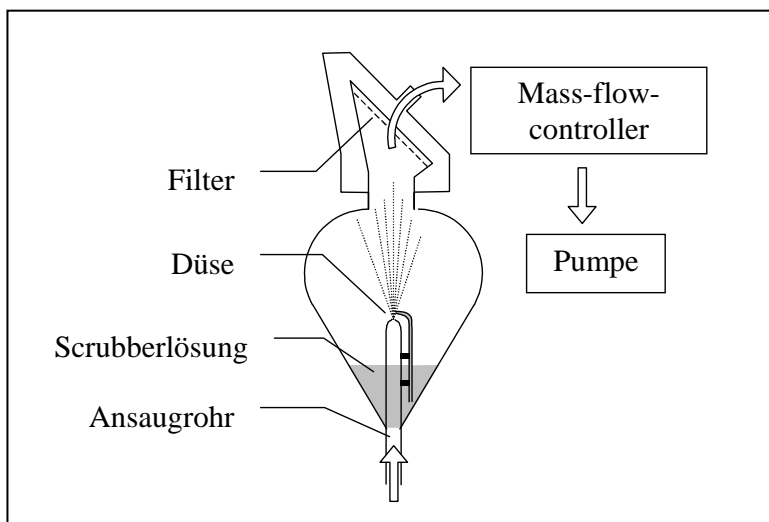
$$F = \frac{\dot{V}_{gas} \cdot t_{sammel}}{V_{fl}} \quad \text{Gl. 3-1}$$

Da durch die geringen Anreicherungsfaktoren längere Sammelzeiten ( $t_{sammel}$ ) in Kauf genommen werden müssen, ist die Methode zur Analyse gering konzentrierter Proben mit hoher Zeitauflösung ungeeignet. Verwendung findet die Gaswaschflasche bei der Probenahme von konzentrierten Proben (z. B. Autoabgasen) mit geringer Zeitauflösung. Als Derivatisierungsreagenzien wird bei SPAULDING 1999 PFBHA eingesetzt. Das Problem mit den geringen Anreicherungsfaktoren wird hier gelöst, indem eine Sammelzeit von 4 Stunden veranschlagt wird und zusätzlich vier Impinger in Serie geschaltet werden.

- **Sprühsammler**

Eine Verbesserung des Impingers stellt der **Sprühsammler** (engl.: Scrubber, s. Abbildung 3-5) dar, bei dem die Sammellösung durch die angesaugte Luft in feine Tröpfchen vernebelt wird. Ein hydrophober Filter scheidet die mit den Analyten beladene Sammellösung ab und führt sie in den Kreislauf zurück. Der Begriff „Scrubber“ wurde von COFER 1985 in die atmosphärische Analytik eingeführt. Der Scrubber hat den Vorteil eines wesentlich kleineren Flüssigkeitsvolumens bei höherem Gasdurchsatz. Der Anreicherungsfaktor  $F$  (siehe Gl. 3-1)

beträgt für einen optimierten Scrubber bei 60-minütiger Sammeldauer 100.000 und darüber. Durch die große Oberfläche, die bei der Vernebelung entsteht, ist ein schneller Übergang der Analyten von der Gas- in die Flüssigphase möglich. Dies erlaubt die Luftprobenahme von Analyten im ppb-ppt-Bereich. Abbildung 3-5 zeigt die Anordnung und die schematische Darstellung der Funktionsweise bei der Probenahme mit einem Scrubber.



**Abbildung 3-5:**  
Schematische Darstellung  
der Funktionsweise eines  
Scrubbers.

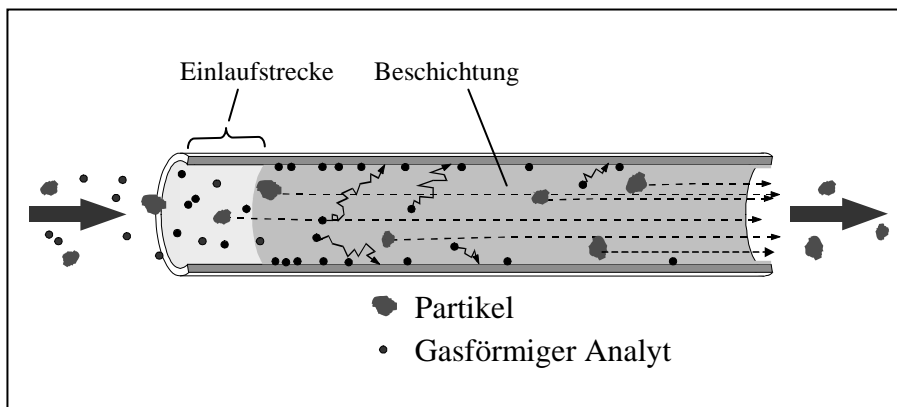
Gegenüber anderen Probenahmetechniken hat der Scrubber einige interessante Vorteile: Die Probe liegt gleich nach der Sammlung in Form einer wässrigen Lösung vor und kann im Gegensatz zu Festphasensammlern mit vielen analytischen Systemen direkt analysiert werden. Dies ist besonders bei atmosphärenchemischen Fragestellungen bedeutsam, da jeder zusätzliche Schritt zwischen Probenahme und Analyse eine Kontaminationsgefahr durch die ubiquitären Analyten bedeutet. Organische Lösemittel sind aufgrund des hohen Dampfdrucks nur mit entsprechender Kühlung einsetzbar.

Die Scrubberlösung wird in der Literatur zur Anreicherung von Carbonylverbindungen u.a. mit folgenden Derivatisierungsreagenzien versetzt: PFBHA (SPAULDING 2002), DNPH (COFER 1986), Natriumhydrogensulfit-Lösung (POSSANZINI 1996).

- **Diffusionssammler**

Bei der Probenahme mit Hilfe von Diffusionssammlern (engl. Denuder) besteht der Vorteil darin, dass Gas- und Partikelphase mit nur geringen Störungen getrennt werden können. Aufgrund der unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeit von Gasmolekülen und Aerosolpartikeln verlassen bei optimal eingestellten laminaren Strömungsverhältnissen die Partikel den Denuder praktisch unverändert. Die gasförmigen Analyten dagegen kollidieren mit der Denuderwand und werden, je nach Beschaffenheit der Denuderinnenseite, adsorbiert oder reagieren selektiv mit einem auf der Rohrinne wand aufgegebenen Derivatisierungsreagenz. Es kommen Rohre mit unterschiedlichen geometrischen Abmessungen zum Einsatz,

u.a. einfache (zylindrische) Rohre und Annulardenuder, wobei Letztere bei vorgegebener laminarer Strömung einen höheren Volumenfluss vertragen und damit die Probenahmezeit verkürzen. Abbildung 3-6 stellt die Funktionsweise eines Einfachdenuders schematisch dar.



**Abbildung 3-6:**  
Schematische  
Darstellung der  
Funktionsweise eines  
Denuders.

Zur Etablierung der laminaren Strömung benötigt man eine kurze Einlaufstrecke, die unbeschichtet bleibt. Die Anreicherungsfaktoren für Denuder liegen in der gleichen Größenordnung wie für Scrubber. Detaillierte Angaben zu geometrischer Auslegung und Sammeleffizienz von Denudern finden sich in der Literatur (SLANINA 1992, PÖTZSCH 2001).

Die Schwierigkeit bei der Entwicklung von Denudern besteht hauptsächlich in der Auswahl und Aufbringung einer geeigneten Beschichtung, die sowohl als irreversible und quantitative Senke für den Analyten, als aber auch möglichst selektiv wirken soll, um Matrixeffekte und Querempfindlichkeiten zu unterdrücken. Als nachteilig erweist sich außerdem, dass ein Denuder nur für jeweils eine einzige Probenahme verwendet werden kann. Es ergeben sich ein relativ hoher Arbeitsaufwand und hohe Anforderungen an die Gleichmäßigkeit und Reproduzierbarkeit der Beschichtung.

Für die Anreicherung von Carbonylverbindungen werden in der Literatur meist Einfach- oder Annulardenuder aus Glas verwendet, die z. B. mit DNPH (NAMIESNIK 1997, KALLINGER UND NIESSNER 1997) beschichtet sind. Die schon oben angesprochenen Probleme mit reaktions-trägeren Carbonylverbindungen bleiben aber bestehen. Bei Veröffentlichungen von TEMIME ET AL. 2007 und ORTIZ ET AL. 2009 wird mit PFBHA beschichteten Annulardenudern und anschließendem Filter die Verteilung u. a. von Carbonylen, Dicarbonylverbindungen und aromatischen Carbonylen zwischen Gas- und Partikelphase untersucht. MATSUNAGA UND KAWAMURA 2000 verwenden für die Beschichtung des Annulardenuders *O*-Benzylhydroxylammoniumchlorid (BHA). Dieses reagiert mit Carbonylverbindungen zu Benzylhydroxyloximen. Die Anordnung des Sammelsystems ist fast identisch mit der von Temime, nur kommt im Anschluss an den Partikelfilter ein weiterer Denuder dazu, der aus der Partikelphase in die Gasphase übergegangene Verbindungen aufnehmen soll (MATSUNAGA ET AL. 2000, 2004).

### 3.3 Interferenzen

Beim Anreichern von Analyten kommt es immer zu unerwünschten Interaktionen mit anderen Luftbestandteilen. Man unterscheidet:

- chemische Interferenzen: Oxidative Luftbestandteile (Ozon, Stickoxide, Schwefeldioxid)
- physikalische Interferenzen: Phasenverhältnis Gas/Partikel

Störungen bei der Luftprobenahme von Carbonylverbindungen treten sehr häufig auf. Um diese Interferenzen abschätzen und vermeiden zu können, ist die genaue Kenntnis der Probenahmevergänge und möglicher Reaktionen mit Spurengasen von enormer Wichtigkeit. Im Folgenden werden die Effekte, Auswirkungen und Strategien zur Verhinderung dieser Interferenzen näher beschrieben.

#### 3.3.1 Chemische Interferenzen

Generell gilt, dass Probenahmesysteme, die die Analyten in einem Sammelmedium anreichern und damit abschirmen, weniger anfällig gegenüber chemischen Interferenzen sind. Dazu gehören in erster Linie Flüssigphasensammler (Gaswaschflaschen, Sprühsammler). Das trifft allerdings nur auf Spurengase zu, die nicht gut wasserlöslich sind. Alle Verfahren, die Analyten auf einer Festphase (belegte Festphasen oder Denuder, Adsorbentien) sammeln, exponieren diese stärker den oxidativen Luftbestandteilen. Hier ist häufig ein vorheriges Abscheiden oder Zerstören der oxidativen Luftbestandteile unerlässlich.

Bei der Anreicherung von Analyten kann es zu ganz unterschiedlichen Wechselwirkungen kommen. Zum einen kann es zu Reaktionen der Analyten mit den Oxidantien kommen. Zum anderen können Interferenzen durch Artefaktbildung bei Reaktionen der oxidativen Luftbestandteile mit dem Trägermaterial entstehen. Auch mit dem Derivatisierungsreagenz kann es zu reaktiven Wechselwirkungen kommen, die sich einerseits durch Artefaktbildung bemerkbar machen und andererseits den Abbau des Derivatisierungsreagenzes zur Folge haben.

Besonders problematisch ist hierbei Ozon, auf das im Folgenden näher eingegangen werden soll. Weitere oxidativ wirkende Spurengase sind Halogene, OH-Radikale, Stickoxide und Wasserstoffperoxid.

#### Ozon

Ozon besitzt ein hohes Oxidationspotential und ist in relativ hoher Konzentration (auf der ganzen Welt im Mittel 30-40 ppb) in der Troposphäre enthalten. Je nach Art der Probenahme können die Störungen durch Ozon verschieden wirken:

- Bei der Probenahme mittels Gefrierfalle gelangt Ozon zusammen mit den Analyten in die Probe. Zu Reaktionen kann es dann beim Aufheizen der Probe zwecks Transfer oder bei der Injektion in den Gaschromatographen kommen. Vor allem bei ungesättigten Verbindungen stellen die Mehrzahl der Autoren einen Verlust der Analyten fest. Durch den oxidativen Abbau von ungesättigten Kohlenwasserstoffen können Carbonylverbindungen entstehen.(HELMIG 1997)
- Auch bei der Anreicherung mittels Adsorbentien sind es ungesättigte Verbindungen, die durch Interferenzen mit Ozon oxidiert und abgebaut werden. Als Abbauprodukte entstehen hier ebenfalls Aldehyde und Ketone. Untersuchungen mit Tenax® zeigten, dass beim Begasen des Adsorbermaterials mit Ozon eine Reaktion stattfindet (CICCIOLI ET AL. 1984). Als Reaktionsprodukte konnten Carbonylverbindungen wie Benzaldehyd und Acetophenon gefunden werden. Weiterhin wurden C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> *n*-Alkane und *n*-Aldehyde als Artefakte nachgewiesen. Adsorbentien, die allein auf Kohlenstoff basieren, scheinen dagegen resistenter gegenüber Ozon zu sein (CAO UND HEWITT 1994).
- Systeme, die mit Derivatisierungstechniken in Lösung arbeiten, sind im allgemeinen weniger anfällig gegenüber dem Einfluss von Ozon (s. o.). Trotz des festgestellten Abbaus von DNPH konnten selbst geringe Konzentrationen von Carbonylverbindungen störungsfrei nachgewiesen werden (SMITH ET AL. 1989). SPAULDING ET AL. 1999 arbeiten mit vier hintereinandergeschalteten Impingern in wässriger Lösung von PFBHA. Ohne Ozonabscheider traten geringere Konzentrationen an Methacrolein, Methylvinylketon, 3-Hydroxy-2-butanon und Hydroxyaceton auf. Die Konzentration von 2,3-Butandion und Glyoxal stieg dagegen.
- Die Interferenzen mit Derivatisierungsreagenzien auf Adsorbentien sind am vielfältigsten. Am besten untersucht sind Wechselwirkungen mit DNPH belegten Silicagel-Kartuschen (KLEINDIENST ET AL. 1998). Es kann erstens zum Abbau des Derivatisierungsreagenz selbst kommen. Dadurch kann es zu Störungen bei der Derivatisierung kommen oder die entstandenen Hydrazone werden selbst oxidativ angegriffen. Die dabei gebildeten Abbauprodukte stellen häufig störende Peaks in den Chromatogrammen dar und erschweren damit die Auswertung. Zweitens können Artefakte durch Abbau der Adsorbentien, auf denen das Derivatisierungsreagenz aufgegeben wird, entstehen und dadurch die Messergebnisse verfälschen.

Die meisten Benutzer von DNPH-Silicagel-Kartuschen stellten Ozoninterferenzen in Form von Abbaureaktionen des Derivatisierungsreagenzes und damit das Auftreten fremder Peaks im Chromatogramm fest (z. B. PIRES UND CARVALHO 1998 und SIRJU UND SHEPSON 1995). Über das Auftreten von Artefakten herrscht in der Literatur allerdings Uneinigkeit (HELMIG 1997, VAIRAVAMURTHY 1992).

Weniger Interferenzen sollen mit RP-C<sub>18</sub>-Phasen auftreten. Jedoch sind die Ergebnisse auch hier unterschiedlich. Die Untersuchung von PIRES UND CARVALHO 1998 zeigt den Zusammenhang zwischen dem Auftreten von *n*-Aldehyden von C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> und dem Verwenden von C<sub>18</sub>-Kartuschen ohne Ozonabscheider. Kurzkettige Carbonylverbindungen (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, außer Aceton) sollen demgegenüber kaum eine Beeinflussung zeigen.

Bei der Probenahme mit PFBHA beschichteten RP-C<sub>18</sub>-Kartuschen wurde ebenfalls Artefaktbildung beobachtet (SCHLOMSKI 2000, VAIRAVAMURTHY ET AL. 1993). Im Vergleich zu DNPH konnte keinerlei Abbau des Derivatisierungsreagenz festgestellt werden. Aber schon mit niedrigen Ozonkonzentrationen (30 µg/m<sup>3</sup>) begaste PFBHA-Kartuschen zeigten Artefakte in Form von homologen Aldehyden von C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>.

SCHLOMSKI 2000 und PIRES UND CARVALHO 1998 kommen zu dem Schluss, dass durch Einwirkung von Ozon auf C<sub>18</sub>-Kartuschen ein Großteil der Carbonylverbindungen erst generiert werden. Beide halten das Entfernen des Ozons bei der Probenahme von Carbonylverbindungen durch geeignete Techniken für unbedingt notwendig.

Der Einsatz einer Ozonabscheidetechnik erscheint aufgrund der oben beschriebenen Untersuchungen unabdingbar. Im Übersichtsartikel von HELMIG 1997 sind eine ganze Reihe von Materialien und Techniken beschrieben. Darüber hinaus gibt es noch weitere Literatur (s. Tabelle 3-1). Die wichtigsten Ozonabscheidematerialien sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

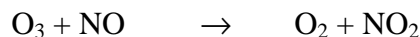
**Tabelle 3-1: Übersicht über Ozonabscheidematerialien.**

Material/ Substanz	Ozonabscheide- kapazität	Wechselwirkung mit Aldehyden/Ketonen	Literatur
CuO	hoch	keine Adsorptionseffekte	VAIRAVAMURTHY ET AL. 1993
NiO	hoch	nicht untersucht	ELLIS UND TOMETZ 1979
MnO <sub>2</sub>	hoch	Adsorptionseffekte nachgewiesen	KLEINDIENST ET AL. 1995
Al, Cu, Pb, Sn	gering	nicht untersucht	HELMIG 1997
Ag, Fe, Zn, Au, Ni, Hg, Pt	mittel	nicht untersucht	RIEMER ET AL. 1994
Legierungen	besser als Metalle	nicht untersucht	KOPPMANN ET AL. 1995
NO	sehr hoch	Reaktionen mit Derivatisierungsreagenz und Derivaten	MATSUNAGA ET AL. 2003 TANNER ET AL. 1986 KARST ET AL. 1997 SIRJU UND SHEPSON 1995

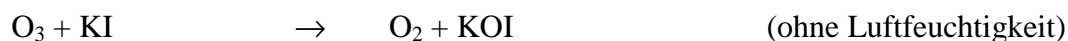
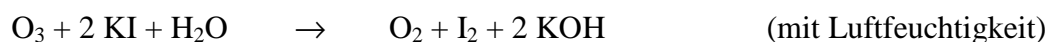


Material/ Substanz	Ozonabscheide- kapazität	Wechselwirkung mit Aldehyden/Ketonen	Literatur
Phenoxazin (C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> ON)	hoch	nicht untersucht	HELMIG 1997
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	hoch	nicht untersucht	HELMIG 1997
KI	sehr hoch	keine (bei niedrigen Luftfeuchten)	PIRES UND CARVALHO 1998, KLEINDIENST ET AL. 1995, KOOTSTRA AND HERBOLD 1995, SCHLOMSKI 2000 POSSANZINI ET AL. 1996 WILLIAMS AND GROSJEAN 1990
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	hoch	nicht untersucht	HELMIG 1997
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hoch	nicht untersucht	HELMIG 1997
Triethanolamin	gering	nicht untersucht	HELMIG 1997 WILLIAMS AND GROSJEAN 1990
Polyphenylen- sulfidpolymer (noXon®)	bei Kombination aus Granulat und Wolle: sehr hoch	keine	SCHLOMSKI 2000 CALOGIROU ET AL. 1997

Zur Ozonabscheidung werden die jeweiligen Materialien, außer NO, auf Träger aufgebracht (Filter, Denuder) oder in Kartuschen gepackt. Gasförmiges NO wird mit der Probeluft zusammengebracht und reagiert mit Ozon wie folgt in einer Gasphasenreaktion ab:



In der Mehrzahl aller Anwendungen werden gepackte Kaliumiodid-Kartuschen zur O<sub>3</sub>-Abscheidung eingesetzt. Die Reaktionen laufen folgendermaßen ab:



Das Ozon wird quantitativ abgeschieden. Bei hohen Luftfeuchtigkeiten und großen Sammelvolumina reichert sich Wasser in den KI-Kartuschen an. Dies kann zum Verlust von polaren Komponenten führen, weshalb im Rahmen dieser Arbeit eine eigene Ozonabscheidetechnik entwickelt wurde (siehe Kapitel 6.3).

### 3.3.2 Physikalische Interferenzen

Physikalische Interferenzen werden nur wichtig, wenn man sich mit der Frage der Verteilung von Carbonylverbindungen zwischen Gas- und Partikelphase beschäftigt. Dabei gibt es die Möglichkeit durch einen vorgeschalteten Filter die Partikelphase abzutrennen und getrennt von der Gasphase zu analysieren. Solche Untersuchungen sind oft mit Vorsicht zu betrachten,

da es schwierig ist, Gas- und Partikelphase getrennt zu sammeln. Die Anreicherung auf einem Filter bringt folgende Probleme mit sich:

- Verdampfung flüchtiger Komponenten durch Druckabfall hinter dem Filter (Blow-off-Effekte). Erhöhung des Druckabfalls bei steigender Filterbeladung.
- Adsorptions- und Desorptionseffekte bei langen Probenahmezeiten (über vier Stunden) und variierender Außentemperatur.
- Veränderung der Analyten durch Reaktion mit oxidierenden Luftbestandteilen

Eine andere Möglichkeit die Trennung von Gas- und Partikelphase zu erreichen, ist die Anreicherung mit Hilfe von Denudern (s. Kapitel 3.2.2). In dieser Arbeit soll die Verteilung der Carbonylverbindungen auf Gas- und Partikelphase nicht thematisiert werden. Bei der Anreicherung der Carbonylverbindungen auf den mit PFBHA beschichteten Kartuschen wurde stets die Summe aus Gas- und Partikelphase erhalten.

Ergänzende Aspekte zu Carbonylverbindungen auf Aerosolen finden sich in Kapitel 4.3.2.

### **3.4 Analytische Methoden**

Bei der Wahl der analytischen Methode ist auf ein passendes Gesamtkonzept zu achten, d. h. die analytische Methode muss optimal auf die entsprechende Probenahmetechnik abgestimmt sein. In-situ-Bestimmungsmethoden wie Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR), Differentielle optische Absorptionsspektroskopie (DOAS) (z. B. Glyoxalbestimmung über Satellit, VREKOUSSIS ET AL. 2009) und Diodenlaser-Absorptionsspektroskopie (TDLAS) kommen nur für kurzkettige Aldehyde und Ketone, meist ausschließlich Formaldehyd in Betracht (Zusammenfassung und Erklärung zu den Verfahren bei FINLAYSON-PITTS & PITTS jr. 2000).

Für die Trennung gasförmiger Carbonylverbindungen werden flüssig- und gaschromatographische Verfahren eingesetzt. Die Kapillarelektrophorese spielt eine untergeordnete Rolle.

#### **3.4.1 Flüssigchromatographie**

Die Mehrzahl der Carbonyltrennungen wird mit dem HPLC-Verfahren (HPLC: High Performance Liquid Chromatographie) bearbeitet. Für die Trennung und Detektion setzt man hauptsächlich DNPH-Derivate ein, die auf RP-C18-Säulen chromatographiert werden. Problematische Komponenten sind hierbei die C3-Carbonylverbindungen, die auf vielen Säulen koeluieren. Bei der Reaktion entstehen Diastereomere, die in den meisten Fällen chromatographisch nicht getrennt werden können. Die Detektion erfolgt meist über UV-Absorption (340-380 nm). Bei Matrixproblemen bietet sich eine zweite Wellenlänge (300 nm) an, um koeluierende Interferenzen zu erkennen. Der Zeitbedarf für eine Analyse liegt bei ca.

20-35 min für Carbonylverbindungen von C1-C10. Die absolute Nachweisgrenze liegt bei 2-20 pmol pro Analyt. (KOOTSTRA AND HERBOLD 1995)

Immer häufiger werden aber Massenspektrometer mit chemischer Ionisation zur Detektion herangezogen (sog. LC-CIMS). Von Vorteil ist hier, dass auch Carbonylverbindungen, die nicht im Standard enthalten sind, gefunden und bestimmt werden können (UEBORI AND IMAMURA 2004). Bei GROSJEAN 1999 werden UV-Detektion und LC-MS kombiniert. Auch PFBHA-Derivate lassen sich mit der LC-MS erfassen (JAKOBER ET AL. 2006). Die Ergebnisse sind vergleichbar mit den Ergebnissen der GC-MS (s. Kapitel 3.4.2).

Eine Alternative sind die DNSH-Derivate, die unter den gleichen chromatographischen Trennbedingungen über Fluoreszenzdetektion erfassbar sind. Die Nachweisgrenzen liegen im unteren pmol-Bereich. Im Gegensatz zu den DNPH-Derivaten sind die Diastereomere bei den früh eluierenden Peaks getrennt. Das Verhältnis der *syn*- und *anti*-Isomere scheint von der Luftfeuchtigkeit während der Probenahme abhängig zu sein (RODIER 1993); für eine Quantifizierung müssen daher alle Isomere integriert werden.

### 3.4.2 Gaschromatographie

Die Gaschromatographie (GC) gestattet die Analyse sowohl von freien Carbonylverbindungen als auch von Derivaten.

DNPH-Derivate können nur eingeschränkt mit der GC analysiert werden, da sich die Derivate der höheren Carbonylverbindungen während der Trennung zersetzen. Dies ist unter anderem auf deren hohen Siedepunkt zurückzuführen. Bei den niedrigeren Carbonylverbindungen findet man eine erhöhte Basislinie zwischen den *syn*- und *anti*-Isomeren, die darauf hindeutet, dass in der Säule eine Umwandlung zwischen den Diastereomeren stattfindet. Für eine Quantifizierung müssen daher beide Peaks bei der Integration berücksichtigt werden. Nach der Trennung auf einer unpolaren Säule kann man die Hydrazone mit einem Flammenionisationsdetektor (FID), Elektroneneinfangdetektor (ECD) oder einem Massenspektrometer (MS) detektieren.

PFBHA-Derivate von Aldehyden und Ketonen sind für die GC-Analyse sehr gut geeignet. Die Verbindungen sind flüchtiger als die DNPH-Derivate und lassen sich unzersetzt auf unpolaren Säulen chromatographieren. Das Peakflächenverhältnis der Diastereomere ist konstant. Mit Nachweisgrenzen im fg-Bereich eignet sich der ECD für eine empfindliche Detektion der Derivate, während das MS für die Bestätigung und Identifizierung eingesetzt werden kann.

Neben den DNPH- und PFBHA-Verbindungen existieren noch ein Dutzend anderer Derivatisierungsmöglichkeiten für die gaschromatographische Analyse von Carbonyl-

komponenten. Soweit diese in der Luftanalytik eingesetzt werden, sind sie in Kapitel 3.1 aufgeführt. Insgesamt ist ihre Bedeutung aber gering.

Der Großteil der Applikationen in der Gaschromatographie wird mit underivatisierten Carbonylverbindungen durchgeführt. Die Probe kann durch eine Gas-/Flüssiginjektion oder durch Thermodesorption in das analytische System überführt werden. Die Gas-/Flüssiginjektion bietet die Möglichkeit eine Probe mehrfach zu vermessen, die Thermodesorption weist die besseren (relativen) Nachweisgrenzen auf. Diese liegen, trotz niedriger Sammelvolumina ( $< 2$  Liter), bei Luftprobenahmen im pptV-Bereich (pptV: parts per trillion, volumenbezogen). Durch die thermische Belastung der Probe kann es in ungünstigen Fällen zu Zersetzungsreaktionen kommen.

Die Detektion kann mit einem Massenspektrometer oder einem Flammenionisationsdetektor erfolgen. Die absoluten Nachweisgrenzen sind vergleichbar (ng- bis pg-Bereich), der FID ist allerdings nicht in der Lage Carbonylverbindungen mit einem hohen Sauerstoffanteil (Formaldehyd, Glyoxal) ausreichend empfindlich zu erfassen.

### 3.5 Kalibrierung

In eine Kalibrierung sollten im Idealfall alle Systeme, die auch bei der tatsächlichen Probenahme und Messung eine Rolle spielen, also Probenahmeapparatur, Aufarbeitung und Analyse, miteinbezogen werden. Weiterhin sollten für eine „ideale“ Kalibrierung bei einem Probenahmesystem von Carbonylverbindungen in der Atmosphäre gasförmige Aldehyde und Ketone in den entsprechenden Konzentrationen (pptV) vorliegen (Gasphasenstandards) und mit diesen Standards sollte genauso verfahren werden, wie mit den normalen Proben.

#### 3.5.1 Gasphasenkalibrierung

Eine häufig verwendete Verfahren zur Erzeugung von gasförmigen Aldehyd- und Ketongemischen ist die Verdampfung von Reinsubstanzen in einem bekannten Volumen oder über exponentielle Verdünnung. Dabei muss, gerade bei den sehr ausgedehnten Siede- und Polaritätsbereichen der Carbonylverbindungen, mit unvollständiger Verdampfung der Analyten durch hohe Siedepunkte, Polymerisation und/oder Zersetzung gerechnet werden. Weiterhin kann es zu mangelnder Wiederfindung durch Adsorptionseffekte kommen.

Eine andere Möglichkeit besteht in der Verwendung von Prüfgasgemischen in Druckgasflaschen. Da sich die Konzentration der Analyten üblicherweise im unteren ppm-Bereich bewegt, muss der Standard verdünnt werden. Gasgemische mit Carbonylverbindungen sind allerdings nur als Sonderanfertigungen zu erhalten.

In anderen Anwendungen werden Diffusions- oder Permeationsquellen zur Erzeugung von definierten Gasgemischen eingesetzt. Da die Diffusions- bzw. Permeationsquellen nur mit

Reinsubstanzen betrieben werden können, muss für jeden einzelnen Analyten eine eigene, individuell ausgelegte Quelle zur Verfügung gestellt werden. Erhältlich sind solche Quellen für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Aldehyde. Für länger-kettige Aldehyde und Ketone sind bislang keine Anwendungen bekannt.

### 3.5.2 Flüssigkalibrierung

Gasphasenkalibrierungen sind, gerade bei Aldehyden und Ketonen, schwierig zu realisieren (s. Kapitel 3.5.1). Es gibt aber auch die Möglichkeit über Flüssigphasenstandards eine geeignete Kalibrierung zu erhalten.

Für die ausschließliche Kalibrierung des analytischen Systems verwendet man flüssige Standardmischungen, die aus den entsprechenden Derivaten bestehen. Mit Ausnahme der DNPH-Hydrazone, die kommerziell bezogen werden können, müssen die übrigen Derivate vom Anwender selbst synthetisiert werden. Obwohl diese Art der Kalibrierung das Sammelsystem und die Probenahme nicht berücksichtigt, ist sie in der Literatur noch weit verbreitet (GRANBY ET AL. 1997, GROSJEAN ET AL. 1996, BIESENTHAL ET AL. 1997).

Ein anderes Kalibrationsverfahren, das sowohl das analytische System als auch das Sammelsystem in die Kalibrierprozedur miteinbezieht, besteht darin, das Sammelsystem mit flüssigen Carbonylkomponenten-Standards zu versetzen. Die Probe wird anschließend wie eine Realprobe aufgearbeitet und vermessen. In diese Kalibrierprozedur wird das Sammelsystem miteinbezogen, nicht aber die Probenahme (KOOTSTRA ET AL. 1995, POSSANZINI ET AL. 1996).

## 4 Atmosphärenchemische Grundlagen

### 4.1 Aldehyde und Ketone in der Atmosphäre

Aldehyde und Ketone gehören in der Atmosphärenchemie zu den VOC („volatile organic compounds“). Hierunter fallen alle organischen Verbindungen, die einerseits eine ausreichende Flüchtigkeit besitzen, um in die Atmosphäre zu gelangen und andererseits reaktiv genug sind, um zu einem wesentlichen Anteil an photochemischen Prozessen in der Troposphäre teilzunehmen. Weiterhin werden den VOCs andere organische Verbindungen wie Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Säuren etc. zugeordnet. Nicht zugehörig sind dagegen Methan und die Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe (FCKWs), die unter troposphärischen Bedingungen reaktionsträge sind.

Carbonylverbindungen stellen eine wichtige Substanzklasse für die chemischen und physikalischen Abläufe in der Atmosphäre dar. Sie sind die ersten stabilen Zwischenprodukte beim radikalischen Abbau von Kohlenwasserstoffen zu  $\text{CO}_2$ . Die Aufenthaltsdauer der Aldehyde und Ketone in der Atmosphäre reicht von einigen Stunden bis mehreren Tagen. Das erleichtert die messtechnische Erfassung, erschwert aber die Interpretation. Denn durch die lange Lebensdauer setzen sich die vorkommenden Mischungsverhältnisse der Carbonylverbindungen aus aktueller Photochemie, primären Quellen und Transportprozessen zusammen.

Beim photolytischen Abbau von Aldehyden und Ketonen kommt es, aufgrund der Lichtabsorption im Bereich von 290 bis 400 nm, zur Bildung freier Radikale und damit zu einer verstärkten photochemischen Aktivität in der Atmosphäre. Beim weiteren Abbau von Carbonylverbindungen kann es durch die Konvertierung von NO zu  $\text{NO}_2$  zur Bildung von Ozon kommen.

Außer durch photochemischen Abbau aus Vorläufersubstanzen (sekundäre Quellen) können Aldehyde und Ketone auch direkt in die Atmosphäre gelangen (primäre Quellen). Man unterscheidet zwischen anthropogenen und biogenen Emissionen.

#### 4.1.1 Primäre Quellen

Primäre Emissionen können sowohl anthropogener als auch biogener Herkunft sein. Man schätzt, dass im Jahresdurchschnitt die biogenen Emissionen (Kohlenwasserstoffe incl. Carbonylverbindungen, 1000 Mt/a) die anthropogenen Emissionen (100-150 Mt/a) um den Faktor 8-10 übersteigen (SEINFELD & PANDIS, 1998). Berücksichtigt werden muss, dass biogene Emissionen im Jahresverlauf stark schwanken und sich im Verbindungsspektrum erheblich von den anthropogen emittierten Kohlenwasserstoffen unterscheiden.

Emissionen von Pflanzen stellen die wichtigsten primären biogenen Quellen für Carbonylverbindungen dar. Das Spektrum der emittierten Aldehyde und Ketone ist stark von der Pflanzenspezies abhängig. Zusätzlich wird die Quellstärke von den örtlichen Gegebenheiten, der Jahreszeit, der Sonneneinstrahlung und der Temperatur maßgeblich beeinflusst. Für eine Zuordnung der Analyten zu bestimmten Spezies werden Messungen in Pflanzenkammern, sog. Küvetten, durchgeführt (z. B. POSSANZINI ET AL. 2000).

Ein Überblick, welche Aldehyde und Ketone von welchen Pflanzen emittiert werden, wurde von SCHLOMSKI 2000 zusammengestellt und ist in folgender Tabelle aufgelistet.

**Tabelle 4-1:** Carbonylverbindungen und deren pflanzliche Emmitter.

<b>Carbonyl- verbindung</b>	<b>Pflanze(n)</b>
Formaldehyd	Fichte, Pinie, Steineiche
Acetaldehyd	Fichte, Pinie, Steineiche
Propanal	Sorb, Farn
Aceton	Schottische & Sibirische Kiefer, Silberfichte, Birke, Zeder, Farn, Heidelbeere
Butanal	Gras, Farn
Isobutanal	Zeder
Methylethylketon	Fichte, Birke, Zypresse, Wein, Gras
Methacrolein	Espe, Balsampappel, Lärche
Methylvinylketon	Espe, Eiche
Crotonaldehyd	Balsampappel
Pentanal	Gras, Farn
2-Pentanon	Zypresse, Fichte, Weizen
3-Pentanon	Gras
Hexanal	Traubeneiche, Pinie, Farn, (Rot-, Hain-)Buche, Birke, Steinlinde, Ginster, Alfalfa, Kirsche, Walnuss, Tomate, Kiwi, Baumwolle, Reis, Wein, Raps, Roggen, Weizen, Gras
Trans-2-hexenal, Blätteraldehyd	Traubeneiche, Gras
Heptanal	Traubeneiche, Pinie
Benzaldehyd	Eiche
Oktanal	Traubeneiche, Pinie
3-Oktanon	Farn, Moos
Nonanal	Pinie, (Stein-, Trauben-)Eiche, Steinlinde, Wacholder, Erdbeerbaum, Ginster, Gras
Decanal	Steineiche, Steinlinde, Wacholder, Erdbeerbaum, Ginster

Aber auch Laub und andere abgestorbene Pflanzenteile emittieren Carbonylverbindungen. Eine Untersuchung von WARNECK ET AL. 1999 zeigt, dass vor allem beim Nasswerden (Regen, Tau) von getrockneten Pflanzenteilen, die Emission von Acetaldehyd, Aceton und Methylethylketon deutlich zunimmt.

Weitere Quellen biogener Carbonylverbindungen sind Ausscheidungen von Menschen und Tieren. So wurde z. B. im menschlichen Atem geringe Mengen von Aceton und Acetaldehyd nachgewiesen (GHOOS ET AL. 1989).

Zu den primären anthropogenen Quellen gehören, neben Direktmissionen bei chemischen Prozessen und aus industriell gefertigten Produkten, vor allem Abgase, die bei unterschiedlichen Verbrennungsprozessen entstehen. So existieren beispielsweise Veröffentlichungen zu Carbonylmissionen bei Bratvorgängen und Herdfeuern (SCHAUER ET AL. 1999). Der überwiegende Anteil der anthropogenen Emissionen resultiert aus dem Kraftfahrzeugverkehr. Zur Aufschlüsselung und Quantifizierung des Analytenspektrums existieren eine ganze Reihe von Untersuchungen, oft auch zu verschiedenen Treibstoffarten und Fahrzeugtypen (GROSJEAN ET AL. 2001, SCHAUER ET AL. 2002, KEAN ET AL. 2001, GROSJEAN ET AL. 2002). Ermittelt werden Emissionsfaktoren, definiert als die emittierte Masse (mg) einer Verbindung pro Strecke (km) und Fahrzeug. Bei den gängigen Methoden werden die Direktmissionen oder die in einem Verdünnungstunnel gesammelten Abgase von einzelnen Fahrzeugen untersucht. Die Fahrzeuge stehen dabei auf einem Rollprüfstand (Dynamometer) und müssen ein bestimmtes Fahrprogramm erfüllen. Eine interessante Veröffentlichung von SCHAUER ET AL. 2002 vergleicht die Emissionsfaktoren von Fahrzeugen mit und ohne Katalysator. Gemessen wurden 66 flüchtige Kohlenwasserstoffe, 96 semiflüchtige organische Verbindungen und organische Verbindungen auf Partikeln und 27 Carbonylverbindungen. Die Messungen zeigen, dass die Emissionen bei Fahrzeugen mit Katalysator um Faktor 50 geringer waren als bei Fahrzeugen ohne Katalysator. Besonders deutlich zeigt sich diese Beobachtung bei den Carbonylmissionen. Sie lagen bei den Fahrzeugen ohne Katalysator je nach Verbindung um das 50- bis 200-fache höher als bei denen mit Katalysator.

Auch unterschiedliche Treibstoffarten erzeugen verschiedene Emissionsspektren. So liegen die Carbonylmissionen bei den dieselbetriebenen Fahrzeugen höher als bei den benzinbetriebenen.

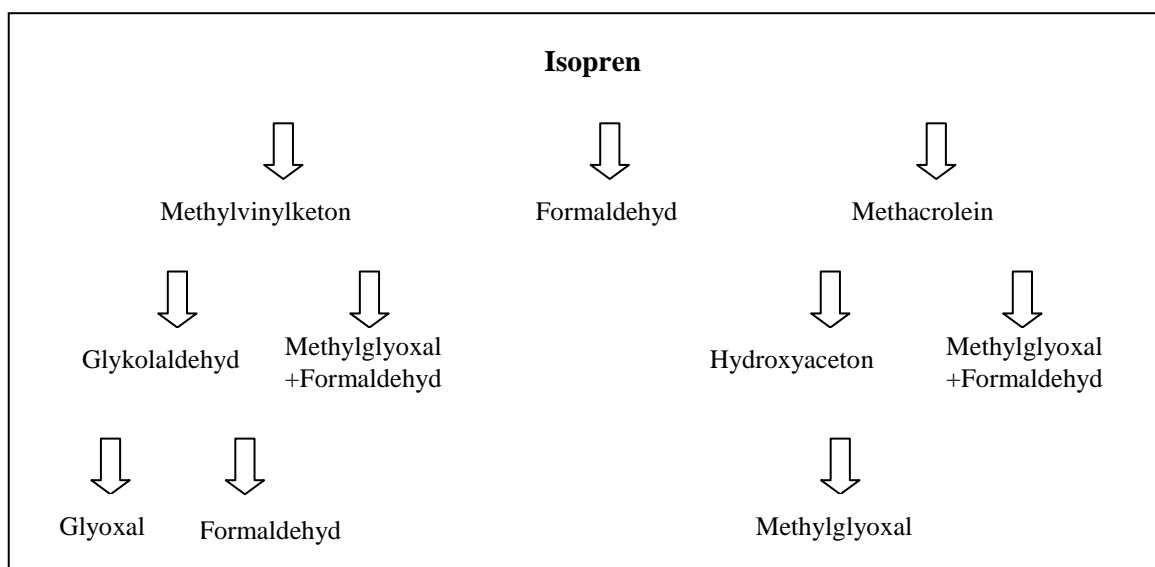
Interessant ist auch die Veränderung der Zusammensetzung des Benzin-Treibstoffs und damit die historische Entwicklung der Emissionen. Wurde Anfang der 80er Jahren noch Bleitetraalkyle als Antiklopfmittel zugegeben, fügte man Ende der 80er, Anfang der 90er vermehrt aromatische Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol) zu. Mitte der 90er dominierte das Antiklopfmittel MTBE (Methyltertbutylether). Die vermehrte Zugabe von MTBE ließ gerade die Emission von kurzkettigen Carbonylverbindungen deutlich ansteigen. In Californien wurde 2002, um den Carbonylgehalt in den Abgasen zu senken, statt MTBE vermehrt Ethanol oder verzweigte Alkane zugesetzt. Auch in Brasilien wird dem Kraftstoff Ethanol zugesetzt, ca. 17 % der Fahrzeuge in den Städten fahren sogar ausschließlich mit Ethanol (GROSJEAN ET AL. 2002). Das vermehrte Verwenden von Ethanol erhöht die Konzentrationen von Ethanol und Acetaldehyd in der Atmosphäre, während aromatische Verbindungen und kurze Carbonsäuren in geringeren Konzentrationen auftreten (ANDERSON 2009).



Um einen repräsentativen Querschnitt durch die Fahrzeugflotte zu erhalten, führt man, im Gegensatz zu den Dynamometermessungen, sogenannte „On-Road“ Messungen in Straßentunneln durch (HASZPRA ET AL. 2001, KEAN ET AL. 2001, GROSJEAN ET AL. 2001, STAEHELIN ET AL. 1998). Während dabei meistens die Gesamtmenge an Carbonylverbindungen analysiert wird, d. h. Gas- und Partikelphase als Summe, werden auch immer häufiger die beiden Phasen getrennt voneinander betrachtet. So werden z. B. bei RAO ET AL. 2001 ausschließlich PM<sub>2,5</sub>-Partikel (PM = particulate matter, also die Partikelfraktion < 2,5 µm) analysiert.

#### 4.1.2 Sekundäre Quellen

Als Ausgangsstoffe für die sekundäre Bildung von Carbonylverbindungen dienen vorwiegend biogene und anthropogene Kohlenwasserstoffe (SINGH 1992). Wichtige biogene Kohlenwasserstoffe sind z. B. Isopren und andere Terpene. Die globale biogene Isoprenfreisetzung ist etwa zwei- bis dreimal so hoch wie der anthropogen verursachte Ausstoß von Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffen. Verglichen mit Methan ist aber die Konzentration an Isopren in der Atmosphäre gering (Methan ca. 170 ppb, Isopren ca. 5 ppb, ZIMMER 1997), was mit der viel schnelleren Umsatzrate von Isopren zusammenhängt. Zum Vergleich: Die Lebensdauer von Isopren in der Atmosphäre beträgt wenige Stunden, die von Methan etwa ein Jahr (ZIMMER 1997). Aufgrund der schnellen Abreaktion des Isoprens sind vor allem dessen Abbauprodukte in der Atmosphäre zu finden, unter denen sich viele Carbonylverbindungen befinden, wie z. B. Methylvinylketon, Methacrolein, Hydroxyacetone, Glykolaldehyd und Methylglyoxal. Isopren stellt somit eine wichtige Quelle für sekundäre, biogenen Carbonylverbindungen dar. Folgende Abbildung zeigt das Schema der Hydroxyradikalreaktionen von Isopren mit seinen Produkten.



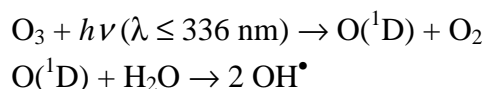
**Abbildung 4-1:** Schema der Hydroxyradikalreaktionen von Isopren und dessen Produkten (SPAULDING ET AL. 2003).

In einer Veröffentlichung von FORESTER UND WELLS 2009 wurde in Reaktionskammern der Abbau von Naturstoffen (Limonen,  $\alpha$ -Terpineol und Geraniol) mit OH-Radikalen und Ozon untersucht. Die Analyse der Abbauprodukte ergab verschiedene Anteile von u. a. Glykolaldehyd, Glyoxal, Methylglyoxal und 4-Oxopentanal. Eine gute Zusammenfassung über biogene Kohlenwasserstoffe und deren Reaktionen gibt FUENTES ET AL. 2000.

Die Hauptquelle für anthropogene Kohlenwasserstoffe sind Verbrennungsprozesse. Auch hier spielt der Kraftfahrzeugverkehr eine wichtige Rolle (STAEHELIN ET AL. 1998). OBERMEYER ET AL. 2009 zeigen u. a. in ihrer Veröffentlichung, dass die oben erwähnten Dicarbonyle (Glyoxal und Methylglyoxal) auch anthropogene Kohlenwasserstoffe als Precursor haben.

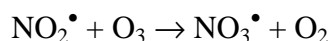
Die in der Atmosphäre enthaltenen Kohlenwasserstoffe werden photochemisch durch OH- und  $\text{NO}_3$ -Radikale sowie Ozon abgebaut. Nachfolgend wird deren Entstehung in der Troposphäre beschrieben. Die Konzentration dieser drei Oxidantien in der Atmosphäre bestimmt maßgeblich die Lebensdauer und damit die Aufenthaltszeit einer Verbindung. Dies bezeichnet man als "Oxidationskapazität" der Atmosphäre. Im Anschluß daran werden die wichtigsten photochemischen Bildungsreaktionen von Carbonylverbindungen aus Kohlenwasserstoffen vorgestellt. Eine vollständige Betrachtung dieser Vorgänge findet sich bei FINLAYSON-PITTS & PITTS jr. 2000 und SEINFELD & PANDIS 1998.

**a) Hydroxyl-Radikale ( $\text{OH}^\bullet$ )** entstehen hauptsächlich bei der Photolyse von Ozon:



Weitere OH-Radikal-Quellen sind die Photolyse von HONO und von  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Typische Konzentrationen von OH-Radikalen in der Atmosphäre liegen im Mittel bei  $1\text{--}10 \times 10^6 \text{ mol cm}^{-3}$ . Dies entspricht einem Mischungsverhältnis von 0,01 – 0,1 ppt. Da fast alle OH-Radikale photolytischen Ursprungs sind, spielt das OH-Radikal in erster Linie nur bei Tageslicht eine Rolle. Dies hängt u. a. auch mit dessen kurzer Lebensdauer ( $< 1 \text{ s}$ ) zusammen.

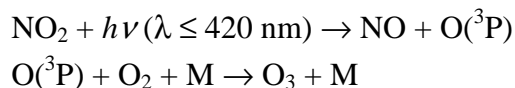
**b) Nitrat-Radikale ( $\text{NO}_3^\bullet$ )** entstehen durch Reaktion von  $\text{NO}_2$  mit Ozon:



Da das Nitrat-Radikal bei Tag sehr schnell photolysiert wird, bzw. mit NO zu  $\text{NO}_2$  reagiert (Lebensdauer(Tag)  $< 5 \text{ s}$ ), hat es als Reaktionspartner nur bei Nacht eine Bedeutung. Dabei werden Mischungsverhältnisse von bis zu 100 ppt erreicht. Diese relativ hohen

Konzentrationen machen  $\text{NO}_3$  in der Nacht zu einem wichtigen atmosphärischen Oxidans, obwohl dessen Geschwindigkeitskonstanten bei Reaktionen mit den meisten Kohlenwasserstoffen um 1-5 Dekaden niedriger liegen als bei den entsprechenden Reaktionen mit OH-Radikalen. Eine umfassende Darstellung der Atmosphärenchemie von  $\text{NO}_3$  findet sich bei WAYNE ET AL. 1991.

c) **Ozon** wird in der Troposphäre durch die Photolyse von  $\text{NO}_2$  gebildet (M steht für ein Molekül als Stoßpartner):



Die Konzentrationen an  $\text{NO}_x$  in der Atmosphäre werden durch anthropogene Emissionen stark beeinflusst. Bei starker Sonneneinstrahlung und großem  $\text{NO}_2/\text{NO}$ -Verhältnis kann die Ozonkonzentration bis auf 150 ppb ansteigen.

Zusätzlich wird der Ozongehalt der Troposphäre durch Reaktionen von  $\text{NO}_x$  mit VOCs biogener Herkunft und durch Durchmischungsvorgänge mit ozonreichen Luftmassen aus der Stratosphäre bestimmt.

Die Reaktionen von Ozon mit den Bestandteilen der Atmosphäre laufen auch nachts ab, da das  $\text{O}_3$ -Molekül eine lange Lebensdauer (im Bereich von Tagen, abhängig von Strahlung und Feuchtigkeit) besitzt.

#### 4.1.3 Photochemische Bildungsreaktionen von Aldehyden und Ketonen

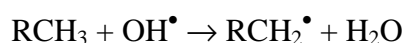
Die in der Troposphäre enthaltenen, oben beschriebenen Radikale (OH,  $\text{NO}_3$  und  $\text{O}_3$ ) gehen mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen (Alkane, Alkene, Alkine und aromatische Kohlenwasserstoffe) unterschiedliche Reaktionen ein, die im Folgenden dargestellt sind.

##### Alkane → Carbonylverbindungen

###### a) Hydroxylradikal $\text{OH}^\bullet$

###### 1.Schritt: Bildung des Alkylradikals

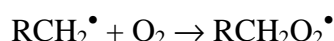
Das OH-Radikal besitzt eine hohe Affinität, ein H-Atom zu abstrahieren, um zu  $\text{H}_2\text{O}$  abzureagieren. Damit kann es, im Gegensatz zu anderen Oxidantien, mit allen organischen Verbindungen nach folgendem Schema reagieren.



Die H-Abstrahierung ist der geschwindigkeitbestimmende Schritt. Mit wachsender Kettenlänge der Alkane nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zu. Vergleicht man die Reaktivität von primären, sekundären und tertiären C-H-Bindungen, so wird deutlich, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit in dieser Reihenfolge erhöht.

## 2. Schritt: Bildung des Alkylperoxyradikals

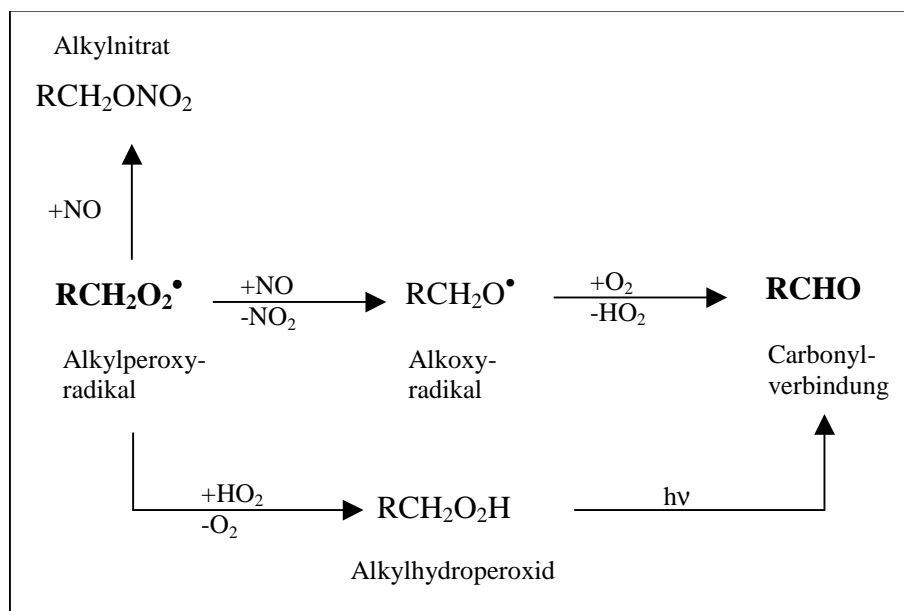
Mit Sauerstoff reagiert das Alkylradikal zu einem Alkylperoxyradikal, wie folgende Reaktion zeigt:



## 3. Schritt: Weiterreaktion des Alkylperoxyradikals

Für das Alkylperoxyradikal gibt es verschiedene Möglichkeiten der Weiterreaktion (s. Abbildung 4-2). Es kann z. B. mit NO zum Alkoxyradikal und NO<sub>2</sub> reagieren. Das Alkoxyradikal reagiert im nächsten Schritt zur Carbonylverbindung weiter. Als Produkte entstehen sowohl die entsprechenden Aldehyde als auch Ketone, je nachdem welches H-Atom der Ausgangssubstanz abstrahiert wurde.

Das Alkylperoxyradikal kann aber auch auf andere Weise in einer Additionsreaktion mit NO gefolgt von einer Isomerisierung zum Alkylnitrat reagieren (s. Abbildung 4-2).



**Abbildung 4-2:** Reaktionsmöglichkeiten des Alkylperoxyradikals.

Weiterhin kann das Alkylperoxyradikal mit HO<sub>2</sub> und mit anderen Alkylperoxyradikalen reagieren. Bei der Umsetzung mit HO<sub>2</sub> entsteht zunächst ein Alkylhydroperoxid, aus dem Carbonylverbindungen oder Alkohole generiert werden.

Auch für das Alkoxyradikal gibt es eine Reihe von Reaktionsmöglichkeiten, je nachdem wie das Radikal beschaffen ist. Primäre und sekundäre Alkoxyradikale reagieren mit  $O_2$  zu Carbonylverbindungen unter Abspaltung von  $HO_2$  (s. Abbildung 4-2).

Bei sekundären Alkoxyradikalen kann es außerdem zum C-C-Bindungsbruch kommen. Es entstehen ein Alkylradikal und ein Aldehyd, wobei die Bildung des längeren Alkylradikals dominiert. Bei sekundären Alkoxyradikalen mit fünf oder mehr C-Atomen kann es außerdem zu einer 1-5-Verschiebung eines H-Atoms kommen. Diese Isomerisierung läuft über einen 6-gliedrigen Übergangszustand (FINLAYSON-PITTS & PITTS jr. 2000).

Die Reaktion von Alkoxyradikalen mit NO und  $NO_2$  spielt nur bei tertiären Alkoxyradikalen und hoher  $NO_x$ -Konzentrationen eine Rolle.

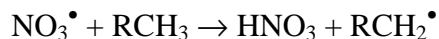
Generell gilt, wenn eine Isomerisierung des Alkoxyradikals möglich ist, dann ist sie die bevorzugte Reaktion. Bei kleineren oder verzweigten Radikalen überwiegt die Reaktion mit  $O_2$ .

## b) Ozon $O_3$

Reaktionen von  $O_3$  mit Alkanen spielen in der Atmosphäre aufgrund der sehr niedrigen Reaktionsgeschwindigkeiten keine große Rolle.

## c) Nitratradikal $NO_3$

Der Reaktionsmechanismus von  $NO_3$  mit gesättigten Kohlenwasserstoffen verläuft analog der OH-Oxidation von Alkanen. Auch hier wird ein H-Atom abstrahiert:

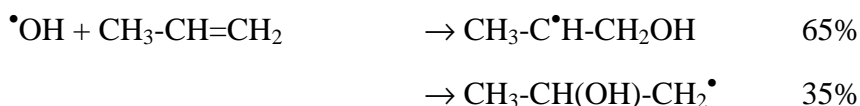


## Alkene $\rightarrow$ Carbonylverbindungen

### a) Hydroxylradikal $^\bullet OH$

#### 1. Schritt: Bildung des Hydroxyalkylradikals

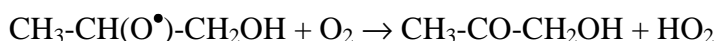
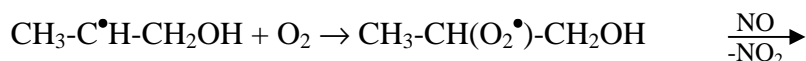
Bei der Reaktion von **OH-Radikalen** mit Alkenen addiert das OH-Radikal an die ungesättigte Verbindung. Dabei entsteht meistens bevorzugt das stabilere Hydroxyalkylradikal.



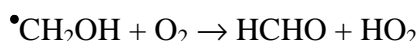
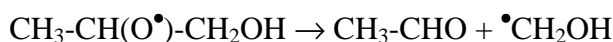
Eine H-Abstraktion, wie bei den Alkanen, ist auch hier möglich, aber weniger wahrscheinlich.

## 2. Schritt: Bildung des $\beta$ -Hydroxyalkoxyradikals und dessen Weiterreaktion

Die Weiterreaktion des Hydroxyalkylradikals erfolgt, wie oben bei der Reaktion der Alkane beschrieben, mit Sauerstoff und NO. Es bildet sich ein  $\beta$ -Hydroxyalkoxyradikal, das mit Sauerstoff unter Bildung einer Carbonylverbindung reagiert.



Viel häufiger aber kommt es vor allem bei kleinen Radikalen ( $\leq \text{C}_4$ ) zum Zerfall. Bei der anschließenden Reaktion mit Sauerstoff wird aus dem dabei entstehenden  $\alpha$ -Hydroxylradikal eine weitere Carbonylverbindung.

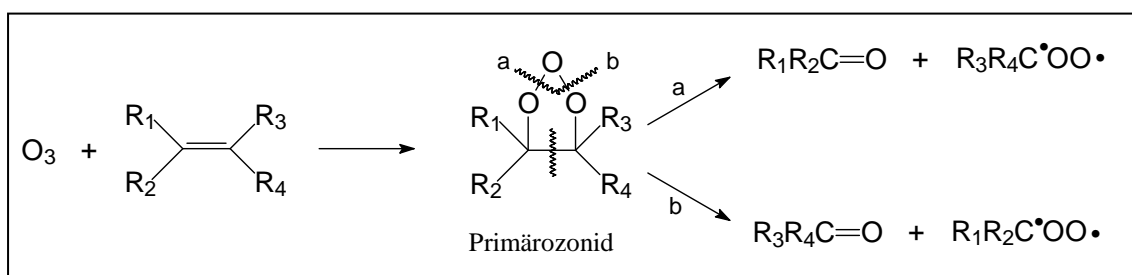


Aus dem OH-Abbau eines Alkens ergeben sich also hierbei zwei Carbonylverbindungen.

Bei Radikalen mit mindestens fünf C-Atomen tritt bevorzugt Isomerisierung auf. Dabei entstehen Dihydroxycarbonyle.

### b) Ozon $\text{O}_3$

Die Reaktion von Alkenen mit Ozon ist wesentlich langsamer als die Reaktion mit OH-Radikalen. Da jedoch die Atmosphäre einen relativ hohen Anteil an Ozon enthält, gehört sie dennoch zu einem signifikanten Abbauprozess für Alkene.



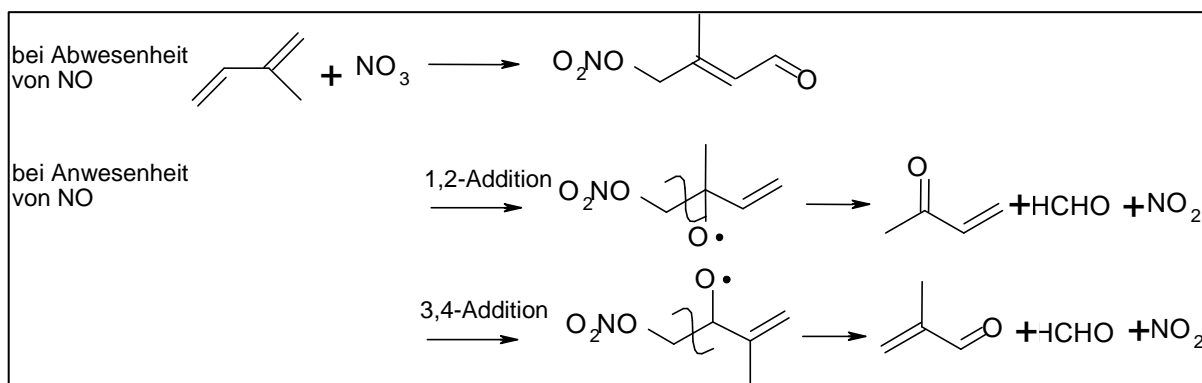
**Abbildung 4-3:** Reaktion von Ozon mit Alkenen.

Alkene reagieren mit Ozon zu einem Primärozonid, das jedoch nicht stabil ist. Eine der beiden O-O-Bindungen (a oder b, s. Abbildung 4-3) und die C-C-Bindung spalten sich gleichzeitig und das Primärozonid zerfällt in eine Carbonylverbindung und ein Criegee-Biradikal (s. Abbildung 4-3). Ein hoher Substitutionsgrad bedeutet dabei eine höhere Stabilität des Biradikals. Besteht das Biradikal aus nur ein bis zwei C-Atomen, zerfällt es in verschiedene Produkte (OH, CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ , HCO). Damit ist die  $\text{O}_3$ -Alken-Reaktion eine wichtige Radikalquelle in der Abenddämmerung und in der Nacht. Das Criegee-Zwischenprodukt kann zusätzlich mit Wasser zu den entsprechenden Carbonsäuren reagieren. Eine weitere Reaktionsmöglichkeit ist die Bildung von Carbonylverbindungen

durch Reaktion mit NO, NO<sub>2</sub> oder CO unter Abstraktion eines H-Atoms. Pro Doppelbindung können somit maximal zwei Carbonylverbindungen entstehen.

### c) Nitratradikal NO<sub>3</sub>

Das Nitratradikal wird wie das Hydroxylradikal an die Doppelbindung der Alkene addiert. Diese Reaktion verläuft, wie die Addition von OH, mit Hilfe von NO und O<sub>2</sub>. Im Vergleich zur Reaktion des Nitratradikals mit Alkanen, verläuft die Addition des Nitratradikals an die Doppelbindung des Alkens wesentlich schneller ab. Von Bedeutung für die atmosphärenchemischen Vorgänge ist sie aber nur bei Nacht. Folgende Abbildung zeigt mögliche Reaktionen des NO<sub>3</sub>-Radikals mit Isopren. Bei Abwesenheit von NO wird die erste Reaktion bevorzugt eingegangen. Bei steigendem NO-Anteil werden die unteren Reaktionsmöglichkeiten immer wahrscheinlicher.

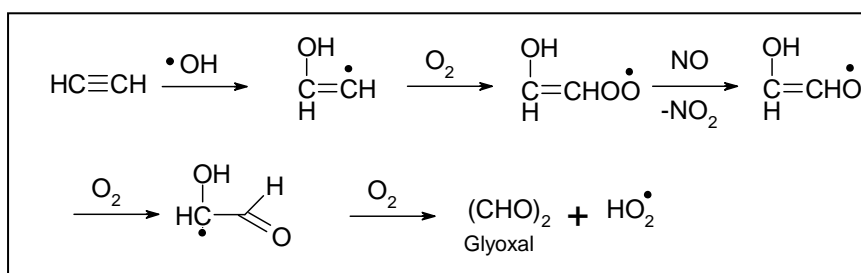


**Abbildung 4-4:** Mögliche Reaktionen des NO<sub>3</sub>-Radikals mit Isopren.

## Alkine → Dicarbonylverbindung

### a) Hydroxylradikal •OH

Mit OH-Radikalen reagieren Alkine auf ähnliche Weise wie Alkene. Durch die Reaktion des NO-Radikals mit dem β-Hydroxyalkenylperoxy-Radikal entsteht allerdings nicht das korrespondierende Alkenoxyradikal, sondern die entsprechende Dicarbonylverbindung (Abbildung 4-5).



**Abbildung 4-5:** Reaktionsschema der Reaktion von Alkinen mit dem Hydroxylradikal.

Die OH-Reaktion zum Glyoxal findet auch in Wolkentropfen statt. Allerdings ist hier eine Weiterreaktion bis hin zur Oxalsäure möglich (WARNECK 2003).

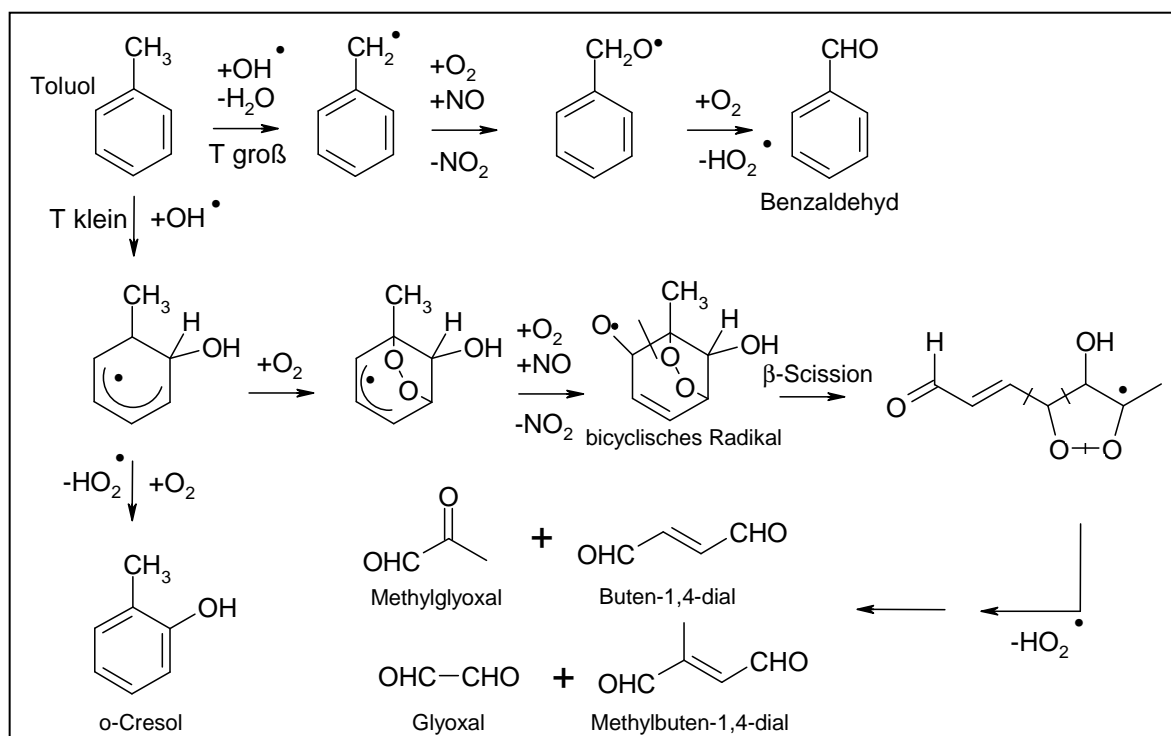
**b+c) Ozon O<sub>3</sub> und Nitratradikal NO<sub>3</sub>**

Reaktionen von Alkinen mit Ozon oder einem Nitrat-Radikal zeichnen sich durch sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeiten aus und spielen deshalb für die atmosphärenchemischen Abläufe keine Rolle.

**Aromatische Kohlenwasserstoffe → Dicarbonylverbindung****a) Hydroxylradikal •OH**

Bei Reaktionen von OH-Radikalen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen gibt es für das Hydroxylradikal prinzipiell zwei Reaktionszentren. Zum einen kann es an der Seitenkette und zum anderen am aromatischen Ring angreifen.

Beim Seitenkettenangriff des OH-Radikals findet zunächst eine H-Abstraktion an der Alkylkette statt und läuft insofern in gleicher Weise wie der OH-induzierte Alkanabbau ab. Letztendlich bilden sich aromatische Carbonylverbindungen. Diese Reaktion läuft am Kohlenwasserstoff der Seitenkette bei RT mit einer Wahrscheinlichkeit von 3-12% ab. Bei höheren Temperaturen nimmt die Wahrscheinlichkeit der Reaktion zu (s. Abbildung 4-6).



**Abbildung 4-6:** Reaktionsschema der Reaktion von Aromaten mit dem Hydroxylradikal.

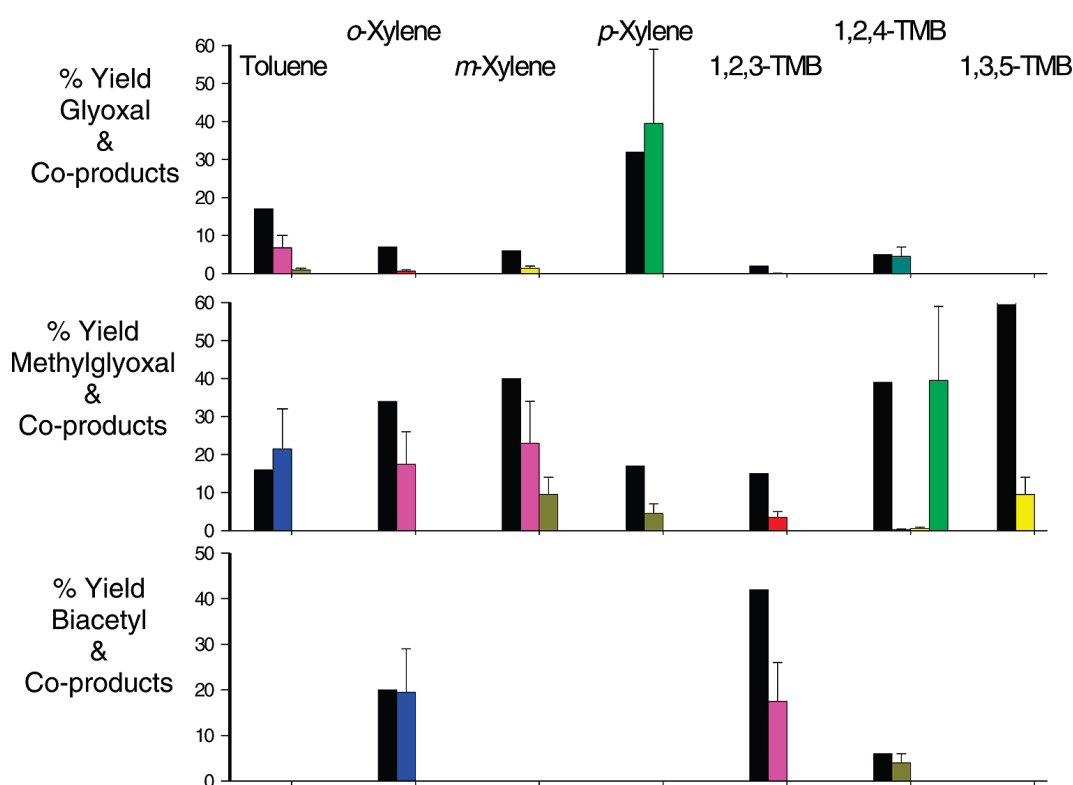
In der Mehrzahl der Fälle wird das OH-Radikal jedoch am aromatischen Kern addiert. Der Reaktionsverlauf ähnelt im Wesentlichen der OH-Addition an die Alkene. Zusätzlich zu der gezeigten *ortho*-Addition (Abbildung 4-6) kann sich das OH-Radikal auch in der *meta*- oder *para*-Position anlagern. Die anschließende O<sub>2</sub>-Addition kann ebenfalls sowohl in der gezeigten 1-Position als auch in 3- oder 5-Position stattfinden, was das



Produktspektrum zusätzlich erweitert. Das bei der  $O_2$ -Addition entstehende bicyclische Radikal wird durch zwei anschließende Ringspaltungen in unterschiedliche Produkte zerlegt. Bei der Reaktion von OH-Radikalen mit Toluol kann man als häufigste Reaktionsprodukte Methylglyoxal und Glyoxal beobachten. Daneben können aber eine ganze Reihe weiterer Produkte identifiziert werden (DUMDEI ET AL. 1988).

Eine weitere Reaktionsmöglichkeit ist die Bildung von Cresol. Für diese Reaktion werden in der Literatur unterschiedliche Mechanismen postuliert. Ein möglicher Reaktionsweg ist in Abbildung 4-6 gezeigt.

Folgende Abbildung zeigt die Produktausbeuten von Dicarbonylverbindungen und Coprodukten, die bei der Reaktion von Aromaten mit Hydroxylradikalen gebildet werden ( $p = 0,967 \text{ atm}$ ,  $T = 296 \text{ K}$ , AREY ET AL. 2009).



**Abbildung 4-7:** Relative Ausbeuten bei der Reaktion von den oben angegebenen Aromaten mit Hydroxylradikalen in einer Reaktionskammer. Die schwarzen Balken gehören zu den jeweiligen 1,2-Dicarbonylen, die blauen zu  $HC(O)CH=CHCHO$ , die pinkfarbenen zu  $CH_3C(O)CH=CHCHO$ , die braunen zu  $HC(O)C(CH_3)=CHCHO$ , die roten zu  $CH_3C(O)C(CH_3)=CHCHO$ , die gelben zu  $CH_3C(O)CH=C(CH_3)CHO$ , die grünen zu  $CH_3C(O)CH)CHC(O)CH_3$  und die türkisfarbenen zu  $CH_3-C(O)C(CH_3)=CHC(O)CH_3$  (AREY ET AL. 2009).

**b+c) Ozon O<sub>3</sub> und Nitratradikal NO<sub>3</sub>**

Reaktionen von Ozon mit aromatischen Kohlenwasserstoffen spielen in der Atmosphäre aufgrund einer zu niedrigen Reaktionsgeschwindigkeit keine große Rolle. Auch die Reaktionen mit dem Nitrat-Radikal sind sehr langsam und haben somit keine große Bedeutung.

**4.1.4 Abbaumechanismen von Aldehyden und Ketonen**

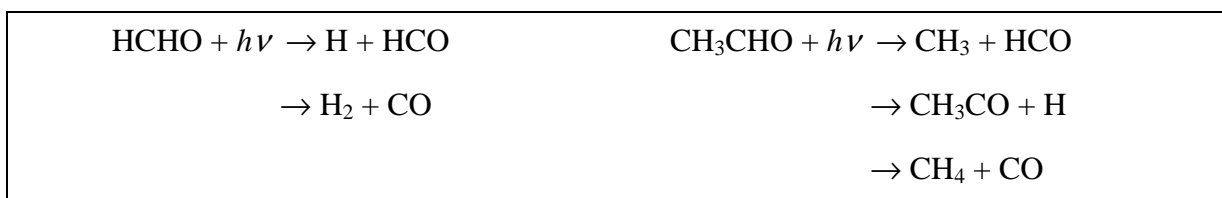
Die wichtigsten Abbaumechanismen von Carbonylverbindungen in der Atmosphäre sind die Photolyse und der atmosphärenchemische Abbau durch OH-Radikale. Diese beiden Möglichkeiten sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden. Der Abbau durch NO<sub>3</sub>-Radikale hat, entsprechend der Bildungsreaktionen von Carbonylverbindungen durch NO<sub>3</sub>-Radikale, nur bei Nacht Bedeutung. Auch die Abbaureaktionen mittels Ozon spielen nur eine untergeordnete Rolle, da sie überwiegend nur mit ungesättigten Carbonylverbindungen auftreten.

**I. Photolyse**

Voraussetzung für einen photolytischen Vorgang ist die Anregung der Carbonylverbindungen durch Licht geeigneter Wellenlänge  $\lambda$ . Dies führt zur Dissoziation der angeregten Moleküle. Hierbei wird die Photolysegeschwindigkeit durch die Photolyserate  $j_A$  [1/s] ausgedrückt, die eine Funktion aus Absorptionsquerschnitt  $\sigma_A$  [cm<sup>2</sup> Molekül<sup>-1</sup>], Strahlungsfluß  $I$  [Photon cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>nm<sup>-1</sup>] und Quantenausbeute  $\phi_A$  ist:

$$j_A = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_A(\lambda, T) I(\lambda) \phi_A(\lambda, T) d\lambda \quad \text{Gl. 4-1}$$

Für die Dissoziation der Carbonylverbindungen gibt es verschiedene Möglichkeiten. Beispiele sind hier für Formaldehyd und Acetaldehyd gegeben:



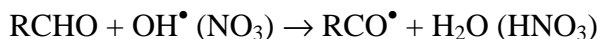
**Abbildung 4-8:** Dissoziationsmöglichkeiten für Formaldehyd (links) und Acetaldehyd (rechts).

Bei der Photolyse des Formaldehyds ist bei kürzeren Wellenlängen ( $\lambda \approx 300$  nm) die Dissoziation zu H + HCO dominierend, die Dissoziation zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid tritt häufiger bei längeren Wellenlängen ( $\lambda \approx 335$  nm) auf (angegeben ist jeweils die Wellenlänge mit der höchsten Quantenausbeute). Auch bei der Photolyse von Acetaldehyd

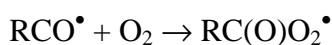
gibt es verschiedene Reaktionsmöglichkeiten (s. Abbildung 4-8, rechts). Die Dissoziation zu  $\text{CH}_3 + \text{HCO}$  stellt hier gleichzeitig die häufigste für höhermolekulare Aldehyde und Ketone dar.

## II. Atmosphärenchemische Abbaureaktionen

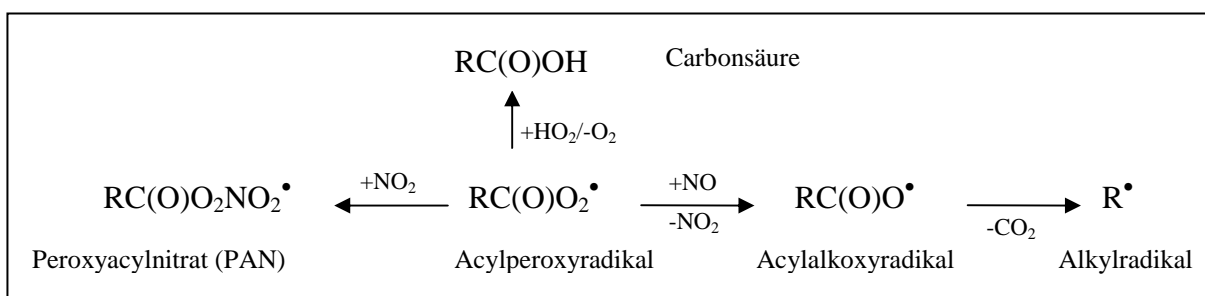
Bei der Reaktion von OH-Radikalen ( $\text{NO}_3$ -Radikalen) mit Aldehyden kommt es zur Abstraktion des Carbonyl-H-Atoms:



Im Folgenden addiert ein  $\text{O}_2$ -Molekül an das gebildete Radikal zum Acylperoxyradikal.



Durch weitere Umsetzung mit NO und Abspaltung von  $\text{CO}_2$  entsteht ein Alkylradikal (s. Abbildung 4-9), das durch Addition von Sauerstoff zum Alkylperoxyradikal und weiter zu einer Carbonylverbindung reagieren kann (s. Abbildung 4-2). Dieser Vorgang kann sich wiederholen bis das Molekül vollständig abgebaut ist.



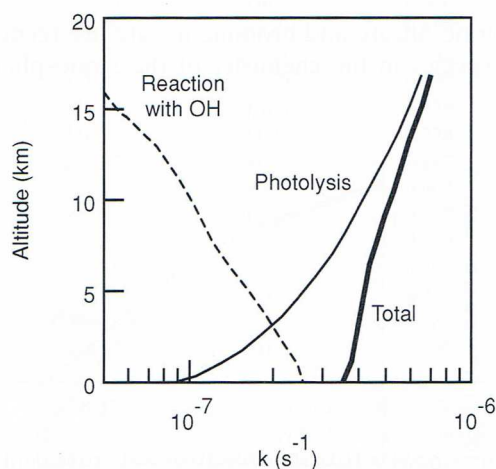
**Abbildung 4-9:** Reaktionsmöglichkeiten des Acylperoxyradikals.

Eine andere Reaktionsmöglichkeit für das Acylperoxyradikal ist die Bildung von Peroxyacylnitraten (PAN) (s. Abbildung 4-9). Da die Peroxyacylnitrate thermisch instabil sind, stehen sie (bei warmen Bedingungen) im Gleichgewicht mit ihren Ausgangsverbindungen. Somit bilden sie ein  $\text{NO}_x$ -Reservoir und eine OH-Quelle in der Nacht. Bei niedrigen Temperaturen oder in der höheren Troposphäre nimmt ihre Lebensdauer zu.

Bei Ketonen läuft die oben genannte Reaktionskette nicht ab, da Ketone kein Carbonylwasserstoffatom besitzen. Das OH-Radikal abstrahiert zunächst, wie bei den Alkanen, ein H-Atom. Das entstandene Radikal reagiert im Anschluss mit  $\text{O}_2$  und NO. Es entstehen Carbonylverbindungen, Dicarbonylverbindungen und Peroxyacylnitratvorläufer.

Abbildung 4-10 zeigt, wie sich die Geschwindigkeitskonstanten des Abbaus mit OH und der Photolyse von Aceton mit der Höhe verändern. An der Erdoberfläche liefert die OH-Reaktion den größeren Beitrag zum Acetonabbau. Mit steigender Höhe gewinnt die Photolyse immer mehr Einfluss, was dem geringeren Energieverlust durch Stöße aufgrund von niedrigerem Druck und der dadurch steigenden Quantenausbeute zugrunde liegt. Bei der OH-Reaktion

sinkt der Einfluss mit steigender Höhe, infolge abnehmender OH-Konzentration und der langsameren Kinetik bei geringeren Temperaturen.



**Abbildung 4-10:** Berechnete Geschwindigkeitskonstante für den Abbau von Aceton bei der Reaktion mit OH-Radikalen und bei der Photolyse als Funktion der Höhe (GIERCZAK ET AL. 1998).

Tabelle 4-2 zeigt die Geschwindigkeitskonstanten der Abbaureaktionen verschiedener Aldehyde mit Hydroxyl- und Nitrat-Radikalen, Ozon und durch reine Photolyse. Mit Hilfe der Lebensdauer  $\tau$  erhält man einen guten Eindruck, wie schnell die Reaktion abläuft:

$$\tau = \frac{1}{k \cdot [OH]}$$

Gl. 4-2

Diese Abschätzung basiert auf einer durchschnittlichen globalen OH-Radikal-Konzentration von  $1 \cdot 10^6$  Radikalen pro  $\text{cm}^3$  (SPIVAKOVSKY ET AL. 2000). Auf kontinentaler Ebene variieren OH-Radikalkonzentrationen über den Tag im Bereich einer Größenordnung ( $1 \cdot 10^6$  bis  $1 \cdot 10^7$  Radikalen pro  $\text{cm}^3$ ). In Perioden mit hoher photochemischer Aktivität können in den Mittagsstunden bis zu  $2 \cdot 10^7$  OH-Radikale pro  $\text{cm}^3$  auftreten (z. B. HOLLAND ET AL. 1998). Im photochemischen Smog werden Konzentrationen bis zu  $1 \cdot 10^8$  OH-Radikale pro  $\text{cm}^3$  erreicht (BRIMBLECOMBE 1996). In Tabelle 4-2 sind zusätzlich zu den Geschwindigkeitskonstanten, Lebensdauern (mit Gl. 4-2 berechnet) bei verschiedenen OH-Konzentrationen dargestellt.

**Tabelle 4-2:** Geschwindigkeitskonstanten (ATKINSON 1994) ausgewählter Carbonylverbindungen und Lebensdauer bei unterschiedlichen OH-Konzentrationen.

Carbonyl- verbindung	Geschwindigkeitskonstanten				Lebensdauer bei OH-Abbau		
	$k_{OH}$	$k_{NO_3}$	$k_{O_3}$	$j_A$	$\tau(OH)_1$ [h]	$\tau(OH)_2$ [h]	$\tau(OH)_3$ [h]
Formaldehyd	9,4E-12	5,8E-16	1,0E-20	73,2E-6	29,6	1,5	0,30
Acetaldehyd	1,6E-11	2,78E-15	1,0E-20	4,3E-6	17,4	0,9	0,17
Glyoxal	1,1E-11	---	1,0E-20	5,6E-5 <sup>1</sup>	25,3	1,3	0,25
Glykolaldehyd	9,9E-12	---	---	4,0E-6 <sup>1</sup>	28,1	1,4	0,28
Propanal	2,0E-11	---	---	18,0E-6	13,9	0,7	0,14
Aceton	2,2E-13	1,1E-17	---	0,6E-6	1262,6	63,1	12,63
Acrolein	2,0E-11	1,1E-15	2,9E-19	---	13,9	0,7	0,14
Hydroxyaceton	3,0E-12	---	---	<1,5E-6 <sup>1</sup>	92,6	4,6	0,93
Methylglyoxal	1,7E-11	---	1,0E-20	2,0E-4 <sup>1</sup>	16,3	0,8	0,16
Butanal	2,4E-11	---	---	60,0E-6	11,6	0,6	0,12
Isobutanal	2,6E-11	---	---	52,0E-6	10,7	0,5	0,11
Methylethylketon	1,2E-12	5,0E-17	---	12,0E-6	231,5	11,6	2,31
Methacrolein	3,4E-11	4,0E-15	1,14E-18	2,2E-6 <sup>1</sup>	8,2	0,4	0,08
Crotonaldehyd	3,6E-11	5,1E-15	9,0E-19	---	7,7	0,4	0,08
Methylvinylketon	1,9E-11	3,9E-16	4,56E-18	1,2E-6 <sup>1</sup>	14,6	0,7	0,15
Biacetyl	2,4E-13	---	---	---	1157,4	57,9	11,57
Pentanal	2,9E-11	---	---	---	9,6	0,5	0,10
2-Pentanon	4,9E-12	5,0E-17	---	17,0E-6	56,7	2,8	0,57
3-Pentanon	2,0E-12	5,0E-17	---	13,0E-6	138,9	6,9	1,39
2-Hexanon	9,1E-12	5,0E-17	---	---	30,5	1,5	0,31
3-Hexanon	6,9E-12	5,0E-17	---	---	40,3	2,0	0,40
Benzaldehyd	1,3E-11	2,0E-15	---	---	21,4	1,1	0,21

<sup>1</sup> GIERCZAK ET AL. 1997

**Annahme für OH-Konzentration:**  $[OH]_1$ :  $1 \cdot 10^6$  Radikale  $cm^{-3}$   
 $[OH]_2$ :  $2 \cdot 10^7$  Radikale  $cm^{-3}$ ,  
 $[OH]_3$ :  $1 \cdot 10^8$  Radikale  $cm^{-3}$

#### 4.1.5 Weitere Senken

Die oben besprochenen Abbaumechanismen sind chemische Prozesse. Zu den physikalischen Abbaumöglichkeiten in der Atmosphäre gehören die nasse und die trockene Deposition.

##### Nasse Deposition

Carbonylverbindungen können aus der Gasphase entfernt werden, indem sie von Wolkentropfen, Nebeltropfen, Regen oder Schnee aufgenommen werden und auf dem Boden abgeschieden werden. Die mathematische Beschreibung dieses Vorgangs ist sehr komplex, da sehr viele Faktoren berücksichtigt werden müssen. Zu diesen Faktoren gehören nicht nur die verschiedenen Arten von Niederschlägen, sondern auch meteorologische Umstände, Löslichkeiten von Spurenstoffen in den verschiedenen Medien und die Veränderung der Löslichkeit durch Temperatur, pH-Wert sowie Größe und Anzahl der Tropfen. In der

Literatur gibt es eine aktuelle Untersuchung zur nassen Deposition von Carbonylverbindungen (MATSUNAGA ET AL. 2007). Das Ergebnis dieser Untersuchung war, dass für wasserlösliche Carbonylverbindungen, wie Glyoxal, Methylglyoxal, Glykolaldehyd und Hydroxyaceton die nasse Deposition von sehr hoher Bedeutung ist. Das zeigen Vergleiche von nassen Depositionsraten mit geschätzten Produktionsraten. Unlösliche Carbonylverbindungen wie 1-Nonanal und 1-Decanal wurden in den Regenproben dagegen nicht gefunden, obwohl sie sowohl in Luftproben als auch auf Aerosolen gefunden wurden (MATSUNAGA ET AL. 2004, 2005).

### **Trockene Deposition**

Erfolgt die irreversible Abscheidung von Gasen oder kleinen Partikeln auf Oberflächen ohne die vorherige Lösung in Wassertropfen spricht man von trockener Deposition. Charakterisiert wird sie durch die Depositionsgeschwindigkeit  $v_g$  in  $\text{cm s}^{-1}$ . Sie ist die Proportionalitätskonstante vom Depositionsfluß zur Oberfläche  $F$  (in  $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) und der Konzentration einer Substanz  $i$  ( $C_i$  in  $\text{mol cm}^{-3}$ ):

$$F = -v_g C_i$$

In der Depositionsgeschwindigkeit sind alle drei Schritte der Deposition enthalten:

1. Transport durch die Bulkphase zur Grenzschicht (turbulent)
2. Diffusion durch die Grenzschicht zur Oberfläche (laminar)
3. Aufnahme durch die Oberfläche (Adsorption, Lösung)

Für einfache Aldehyde werden Depositionsgeschwindigkeiten von  $0,5 \text{ cm s}^{-1}$  angenommen.

In einer Studie von SAKUGAWA ET AL. 1993 wurden Depositionsraten für nasse (trockene) Deposition ermittelt. Für Formaldehyd fand man Werte von  $0,34 \text{ kg ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$  ( $12,9 \text{ kg ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ ); für Acetaldehyd von  $0,03 \text{ kg ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$  ( $8,4 \text{ kg ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ ). Das entspricht einem prozentualen Anteil an nasser (trockener) Deposition von 3% (97%) für Formaldehyd und <1% (>99%) für Acetaldehyd.

## **4.2 Bestimmung des biogenen Anteils**

In der Literatur existieren einige wenige sehr unterschiedliche Ansätze zur Unterscheidung von biogenem und anthropogenem Anteil der in der Troposphäre enthaltenen Aldehyde und Ketone. Ein weiterer Schritt ist die Abschätzung von primärem oder sekundärem Quellenanteil dieser biogenen und anthropogenen Beiträge.

Eine Möglichkeit stellt z. B. der Vergleich mit Substanzen dar, die ausschließlich oder mit hohem Überschuss biogen oder anthropogen emittiert werden und dabei gleichzeitig möglichst inert sind, d. h. eine lange Lebensdauer besitzen. Zu anthropogen emittierten Substanzen, die sich als Marker eignen, gehören z. B. CO und Acetylen (GOLDSTEIN UND

SCHADE 2000). Diese Substanzen werden bei der Aufnahme eines Tagesprofils zusätzlich zu den Analyten bestimmt. Bei einem Vergleich der Tagesgänge kann z. B. durch einen markanten Peak, der in einem Analytdiagramm und gleichzeitig im Vergleichsdiagramm auftritt, der Analyt einer anthropogenen Quelle zugeordnet werden. Quantitativ lässt sich dieser Sachverhalt durch die Bestimmung von Korrelationskoeffizienten ( $R$  oder  $R^2$ ) beschreiben. So legt ein hoher Korrelationskoeffizient ( $R$  möglichst nahe 1) von Vergleichsubstanz und Analyt den Schluss nahe, dass beide Substanzen die gleiche Quelle oder zumindest einen ähnlichen Bildungsweg/Abbaumechanismus haben.

Durch das stark von der Spezies abhängige Produktspektrum ist es für den Vergleich des biogenen Anteils nicht möglich eine solche allgemeingültige Substanz zu finden. Hinzukommt, dass biogen emittierte Substanzen selten inert gegenüber atmosphärenchemischen Reaktanten sind. Es handelt sich im Gegenteil meist um Verbindungen mit Doppelbindungen, die leicht atmosphärenchemisch abgebaut werden können. Nachweisbar sind somit nur nahe gelegene biogene Quellen. In einer Studie von GOLDSTEIN UND SCHADE 2000 wird zu diesem Zweck Methylbutenol bestimmt, das zusätzlich eine Precursorsubstanz für die Bildung von sekundärem biogenem Aceton darstellt. Auch der Einsatz von Methacrolein oder Methylvinylketon als Markersubstanz ist möglich, wenn nahe anthropogene Quellen ausgeschlossen werden können.

Durch statistische Auswertung der oben genannten Vergleiche kann sogar eine prozentuale Abschätzung der Verteilung zwischen biogen und anthropogen gemacht werden. Modelle, die der statistischen Auswertung zugrunde liegen, sind u. a. Faktoren- und Regressionsanalysen. Die Ermittlung von Verhältnissen der bestimmten Analyten ist eine weitere Möglichkeit eine Aussage über die Quellen der Analyten zu machen. In der Literatur sind Verhältnisse von Formaldehyd/Acetaldehyd ( $C_1/C_2$ ) und Acetaldehyd/Propionaldehyd ( $C_2/C_3$ ) (z. B. POSSANZINI ET AL. 1996, HO ET AL. 2002, BAKEAS ET AL. 2003, DUTTA ET AL. 2009, GUIMARAES ET AL. 2010) bekannt. Folgende Zusammenhänge der Verhältnisse mit der Herkunft der Aldehyde wurden gefunden: Das Verhältnis  $C_1/C_2$  variiert in Städten von 1 bis 2, bei größeren Ethanolanteilen im Kraftstoff, wie in Brasilien üblich, sogar  $<1,3$  (CORREA ET AL. 2003). In Waldgebieten erreicht das Verhältnis  $C_1/C_2$  Werte bis 10 (SHEPSON ET AL. 1991). Auch das Verhältnis  $C_2/C_3$  kann als Indikator für anthropogene Quellen genutzt werden, da das Auftreten von Propionaldehyd nur aus anthropogen stark beeinflussten Gebieten bekannt ist. Somit sollte das Verhältnis  $C_2/C_3$  in Städten klein (1-6) und in ländlich geprägter Umgebung groß ( $>6$ ) sein (POSSANZINI ET AL. 1996).

Weiterhin können Verhältnisse von Carbonylverbindungen aus dem Isoprenabbau (z. B. SPAULDING ET AL. 2003) gebildet werden. Aufgrund eines unterschiedlichen Verhältnisses der Mischungsverhältnisse in Abhängigkeit von der Umgebung (siehe Kapitel 7.2.1) sind u. U. auch bei Methylvinylketon und Methacrolein Aussagen bezüglich der Herkunft dieser Verbindungen möglich. Das im Labor bei Anwesenheit von UV-Strahlung ermittelte mittlere

Verhältnis bei reinem Isoprenabbau durch OH-Radikale beträgt 1,4 (TUAZON AND ATKINSON 1990). Abweichungen können z. B. auf anthropogene Quellen hindeuten. Auch bei der Beschreibung von Essigsäure und Ameisensäure werden häufig Verhältnisse angegeben (z. B. HARTMANN W. R. 1990). Aus eigenen Daten bestimmte Verhältnisse finden sich in Kapitel 7.1.5 und 7.6.

Eine ganz andere Möglichkeit stellt die Bestimmung des Verhältnisses der beiden stabilen Kohlenstoffisotope  $^{12}\text{C}$  und  $^{13}\text{C}$  dar. In der Natur kommt  $^{12}\text{C}$  zu 98,9 % vor, die restlichen 1,1 % entfallen auf  $^{13}\text{C}$ . Das schwerere  $^{13}\text{CO}_2$  wird von den Pflanzen bei der Photosynthese gegenüber dem leichteren  $^{12}\text{CO}_2$  mehr oder weniger stark (abhängig von der einzelnen Pflanze) diskriminiert. Es kommt zu einer Abreicherung von  $^{13}\text{C}$  in den meisten Pflanzen. Diese Abreicherung zeigt sich auch in den Emissionen der Pflanzen. Der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der Emissionen lässt sich in Pflanzenkammern bestimmen und mit anderen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten vergleichen. In einer Veröffentlichung von GUO ET AL. 2009 wurden Formaldehyd und Acetaldehyd in Pflanzenkammern und im Wald bestimmt. Bei Formaldehyd wichen die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aus den Pflanzenkammern von den  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten im Wald deutlich ab, woraus gefolgert werden kann, dass biogenes Formaldehyd bei den untersuchten Bäumen in erster Linie sekundär gebildet wird und nicht primär emittiert wird. Acetaldehyd zeigte in Wald und Pflanzenkammer sehr ähnliche  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, d. h. biogenes Acetaldehyd wird hauptsächlich primär emittiert.

Ebenfalls mit Hilfe von Isotopenbestimmung arbeitet eine Methode mit radioaktivem  $^{14}\text{C}$  (LARSEN ET AL. 1998 und 2001). Kohlenstoff aus pflanzlichem Material hat einen  $^{14}\text{C}$ -Anteil, der dem des atmosphärischen Kohlenstoffdioxid entspricht. Im Gegensatz dazu enthalten Emissionen aus fossilem Material, aufgrund der relativ kurzen Halbwertszeit (5730 a), kein  $^{14}\text{C}$ . Anthropogene VOCs (Volatile Organic Compounds) müssen aus diesem Grund weitgehend an  $^{14}\text{C}$  abgereichert sein. Durch Bestimmung des  $^{14}\text{C}$ -Gehalts einer genommenen Luftprobe (hier derivatisierte Carbonylverbindungen) kann der Gesamtanteil an biogenem Material abgeschätzt werden. Bei LARSEN ET AL. 1998 und 2001 wurde allerdings nur der biogene Anteil der gesamten Probe und nicht der einzelner Verbindungen bestimmt, was aber bei ausreichendem Probenmaterial ebenfalls möglich ist.



### 4.3 Mehrphasenprozesse in der Atmosphäre

Die Atmosphäre ist nicht so homogen wie sie scheint, sondern ein Mehrphasensystem. Neben wässrigen Bestandteilen wie Regen, Schnee, Nebel und Eis, existieren feste Partikel. Sie alle sind wichtige Bestandteil der Atmosphäre, da sie für viele atmosphärenchemische, meteorologische und klimatische Effekte bestimmend sind. Als Aerosole bezeichnet man ein Gemisch aus festen und/oder flüssigen Schwebeteilchen und einem Gas.

#### 4.3.1 Aerosolpartikel in der Atmosphäre

Als Aerosolpartikel in der Atmosphäre werden üblicherweise in der Luft verteilte Festkörper mit Durchmessern zwischen etwa 10 nm und 10  $\mu\text{m}$  bezeichnet. Typische Partikelzahlen in Bodennähe liegen zwischen  $10^3 \text{ cm}^{-3}$  in maritimen Reinluftgebieten und über  $10^5 \text{ cm}^{-3}$  in stark belasteten Stadtgebieten. Schon an diesen Zahlen kann man erkennen, dass ein signifikanter Anteil der Partikelmenge anthropogenen Emissionen zugeschrieben werden kann. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Entstehung oder Herkunft weisen die Aerosolpartikel verschiedene Größen und Zusammensetzungen auf und unterscheiden sich entsprechend stark in ihren chemischen Eigenschaften, in ihrem physikalischen Verhalten und in ihren Wachstums- und Depositionsprozessen. Die Einteilung erfolgt in Größenklassen, sogenannten Aerosol-Moden, die in folgender Tabelle kurz erläutert werden.

**Tabelle 4-3:** Verschiede Aerosol-Moden und ihr Besonderheiten (ROEDEL 1994).

Aerosol-Moden	Partikeldurchmesser	Entstehung	Bemerkung
Nukleationsbereich	10-20 nm (Aitken-Nuclei)	Verbrennungsprozesse, Clusterbildung nicht- flüchtiger Verbindungen	kurze Lebensdauer, Hinweis auf „junge“ Aerosole
Akkumulationsmode	um 100 nm	Koagulationsprozesse, chemisch komplexer	größte Bedeutung in Mehrphasenprozessen
Grobpartikelbereich	größer 1 $\mu\text{m}$	mineralische, pflanzliche und Seesalz-Partikel und anthropogene Emissionen	Gesamtmasse dominierende Fraktion, für Oberflächen- prozesse aber unwichtiger, weil vglw. kleine Oberfläche

### 4.3.2 Carbonylverbindungen in Aerosolen

Zur Frage der Verteilung von Carbonylverbindungen zwischen Gas- und Partikelphase existieren einige Untersuchungen. In älteren Untersuchungen wurden ausschließlich kleine, d. h. flüchtige Carbonylverbindungen betrachtet. Diese wurden ausnahmslos zu 99% in der Gasphase gefunden (GROSJEAN 1982, ANTRADE ET AL. 1993, 1995). Neuere Untersuchungen beschäftigen sich mit Carbonylverbindungen mit  $n > 13$  (ANDREOU ET AL. 2009) und auch mit polaren Carbonylverbindungen wie Glyoxal, Methylglyoxal, Hydroxyaceton und Glykolaldehyd, die häufig eher auf den Aerosolen als in der Gasphase zu finden sind (ORTIZ ET AL. 2006, MATSUNAGA ET AL. 2003). Gerade diese Carbonylverbindungen besitzen eine hohe Henrykonstante, d. h. ihre Löslichkeit in Wasser ist sehr hoch. Da Aerosolpartikel je nach Zusammensetzung häufig mit einer Wasserhaut überzogen sind, können sich die polaren Carbonylverbindungen gut darin lösen.

Bei Dynamometer-Messungen von Dieselfahrzeugen (JAKOBER ET AL. 2006) konnte, bei getrennter Aufnahme von Gas- und Partikelphase, eine ganze Reihe von Carbonylverbindungen auch auf den Partikeln nachgewiesen werden. Das bedeutet, dass schon beim Verbrennungsprozess oder direkt im Anschluss daran, Carbonylverbindungen auf Aerosolen adsorbiert werden.

Der Übergang von der Gas- in die Partikelphase wird außerdem durch Adsorptionsvorgänge unterstützt. Dies gilt besonders für die Kombination von unpolaren Carbonylverbindungen mit unpolaren Partikeln (Ruß, EC: *elemental carbon*). Durch den abnehmenden Dampfdruck der höheren Carbonylverbindungen werden diese zunehmend schwerer flüchtig und kondensieren auf Partikeln, wenn die Sättigungskonzentrationen in der Atmosphäre überschritten werden.

Es wurde auch auf unpolaren Partikeln eine ganze Reihe von polaren Verbindungen (z. B. Carbonylverbindungen) gefunden. Dabei werden auf unpolaren Aerosolen adsorbierte Kohlenwasserstoffe, an den Aerosolen direkt oxidiert. Diese sogenannten *secondary organic aerosols* (SOA) können bis zu 70 % von der Gesamtmasse an Aerosolen ausmachen. Die Oxidation von längerkettigen Alkenen führt dabei z. B. zur Bildung von Carbonylverbindungen, die wiederum die Oberfläche des Aerosols polarer machen und die Bildung einer Wasserhaut begünstigen können.

### 4.3.3 Die Rolle der Aerosole bei der Wolkenbildung

Das Problem der Kondensation liegt bei rein physikalischer Betrachtung darin, dass für kleinste Flüssigkeitströpfchen der Dampfdruck durch die starke Krümmung der Tropfenoberfläche stark erhöht ist. Um dennoch eine spontane Kondensation zu bewirken, muss der Partialdruck von Wasser in der Gasphase weit über dem Sättigungsdampfdruck

liegen, der sich an ebenen Oberflächen einstellt. Diese Übersättigung liegt so hoch, dass sie nur in Modellversuchen mit Reinstluft erreicht werden kann.

In der freien Atmosphäre spielt der rein physikalische Vorgang keine Rolle. In der Erdatmosphäre steht selbst in großer Höhe immer noch ein Reservoir von mehreren hundert Aerosolpartikeln pro Kubikzentimeter zu Verfügung. Für die Kondensation auf Partikeln entspricht die Dampfdruckerhöhung nicht mehr einem Radius von wenigen Nanometern, sondern liegt je nach Partikelgröße im Mikrometerbereich. Zunächst dienen die größten Partikel als Kondensationskeime, ungeachtet ihrer chemischen Zusammensetzung und möglicherweise hydrophoben Eigenschaften (z. B. Rußpartikel). Diese Grobmode hat zwar erheblichen Anteil an der Gesamtpartikelmasse aber nur einen geringen Anteil an der Zahl der Partikel, und daher fungieren mit zunehmender Übersättigung auch Partikel des Akkumulationsbereiches als Kondensationskeime. In aufsteigenden Luftmassen können innerhalb von Regenwolken durchaus Übersättigungen erreicht werden, dass Partikel bis in den unteren Mikrometerbereich als Kondensationskeime (cloud condensation nuclei, CCN) aktiviert werden können.

In diesem Grenzbereich beginnen auch die chemischen Eigenschaften der Partikel eine Rolle zu spielen: Neben der Benetzbarkeit, die zu unterschiedlichen Oberflächenkrümmungen zu Beginn der Kondensation führt, ist es vor allem die Wasserlöslichkeit der Aerosolbestandteile, die zu einer deutlichen Dampfdruckerniedrigung führt. Das kann so weit gehen, dass besonders hydrophile Partikel schon bei relativen Luftfeuchten unter 100 % rH eine Wasserhaut bilden und die Kondensation erst zum Stillstand kommt, wenn der Effekt der Dampfdruckerniedrigung durch Verdünnung so weit ausgeglichen ist, dass sich ein stationärer Zustand ausbildet.

Anhand dieser Überlegungen wird auch die Bedeutung polarer Carbonylverbindungen deutlich: Als polare und gut wasserlösliche Substanzen können sie Aerosole selbst bei relativ geringen Massenanteilen (z. B. auf der Oberfläche eines hydrophoben Rußpartikels adsorbiert) in ihrem atmosphärischen Verhalten entscheidend beeinflussen. Zum einen wird die Anzahl der verfügbaren CCNs und damit der ganze klimatisch zentrale Prozess der Wolkenbildung auf diese Weise beeinflusst. Zum anderen verringert sich die Verweilzeit der Aerosolpartikel samt der darin gebundenen organischen und anorganischen Spurenstoffe in der Atmosphäre deutlich, da CCNs als potentieller Bestandteil von Niederschlägen wesentlich schneller ausgewaschen werden als nicht aktivierte Partikel.

Reaktionsmechanismen, die zur chemischen Modifikation von Aerosolpartikeln führen, sei es durch gas-to-particle conversion oder Flüssigphasenreaktionen in Wolkentropfen und wasserhaltigen Aerosolen, besitzen daher eine große Bedeutung für atmosphärenchemische wie auch klimatologische Fragestellungen.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Geräte und Chemikalien

#### Analysensystem Gaschromatographie (GC)

Die Analysen wurden mit einem Gaschromatograph 6890 der Firma Hewlett-Packard mit einem ECD (Electron-Capture-Detector) als Detektor durchgeführt. Die Datenaufnahme und Auswertung erfolgte über die HP Chemstation, Version A 04.02.

Injektion:	Autosampler, temperaturprogrammierbarer Injektor (PTV)
Injektionsvolumen:	variabel, 25-100 µl
Vorsäule:	5 m × 0,32 mm ID, Methylsilicon desaktiviert (Restek)
Trennsäule:	60 m × 0,25 mm × 0,25 µm d <sub>f</sub> HP-5 (Hewlett-Packard)
Trärgas:	Wasserstoff
Temperaturprogramm:	variabel, siehe Einzelmethode im Anhang (Kapitel 10.2)
Detektor:	<sup>63</sup> Ni-ECD, 55 + 5,5 ml/min N <sub>2</sub> (Makeup- + Anodenspülgas)

Die GC/MS-Messungen zur Identifizierung der Carbonylverbindungen wurden mit dem Saturn 2100T der Firma Varian vorgenommen. Zur Datenaufnahme und Auswertung stand die Software Saturn GC/MS WS Version 5.5 zur Verfügung.

Injektion:	Autosampler, Split-less Injektor, Pressure Pulse
Pressure Pulse:	38,6 psi, 1,5 min
Injektionsvolumen:	7 µl
Vorsäule:	5 m x 0,32 mm ID, Methylsilicon desaktiviert
Trennsäule:	30 m x 0,25 mm x 0,25 µm
Trärgas:	Helium (200 kPa Vordruck)
Ofenprogramm:	60 °C (1,5 min Halt), 60 °C-220 °C (5 °C/min), 220 °C-280 °C (20 °C/min, 3 min Halt)

Weitere Details s. Anhang (Kapitel 10.2)

#### Geräte zur Bestimmung von atmosphärischen Parametern

- Ozon-Analysator ML 9810 der Firma Monitor Labs (Colorado, USA). Messprinzip: Nichtdispersives UV-Photometer mit Nullluftgenerator (MnO<sub>2</sub>).  
Bei den Labormessungen wurde jeweils 1 Messpunkt/min aufgenommen. Die Ozonwerte der Tagesprofile ergaben sich durch 5 min Mittelwerte.
- CO-Analysator ML 9830 der Firma Monitor Labs (Colorado, USA). Messprinzip: Nichtdispersives Infrarotphotometer mit Gasfilterkorrelation und Nullluftgenerator.

- Datenlogger und Auswertungssoftware Testostor 175 für Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit von der Firma Testo (Lenzkirch, Deutschland).

### Sonstige Geräte

Alle Flüssigphasenreaktionen wurden in konisch zulaufenden Glasgefäßen (Supelco, Deisenhofen, Deutschland) durchgeführt. Zum Erhitzen diente eine Erhitz- und Rühreinheit (Reakti-Therm, Firma Pierce, Rockford IL, USA), die spezielle Einschublöcher für die oben genannten Gefäße besitzt.

Für die Belegung der Kartuschen mit PFBHA wurde eine SPE-Apparatur (Supelco) und die Trocknungsapparatur „Visidry“ (Supelco) verwendet.

### Chemikalien und Gase

Die verwendeten Carbonylverbindungen waren alle von p.a.-Qualität und wurden von den Firmen Fluka (Buchs, Schweiz), Merck (Darmstadt, Deutschland) und Aldrich (Steinheim, Deutschland) bezogen.

Das *O*-(2,3,4,5,6-Pentafluorbenzyl)-hydroxylamin-hydrochlorid (PFBHA) und die 0,1 M Salzsäure stammen von der Firma Fluka. Das Kaliumiodid wurde von der Firma Merck in der höchsten erhältlichen Reinheit (Suprapur) bezogen.

Die verwendeten Lösemittel (Hexan, Toluol und Methanol) entsprachen speziellen ECD-Spezifikationen (SupraSolv/UniSolv) und kamen von der Firma Merck.

Das verwendete Wasser wurde einer Millipore-Anlage (Waters, Eschborn, Deutschland) entnommen (Leitfähigkeit: 0,056 µS/cm).

Als Sammelkartuschen kamen Festphasenadsorptionsröhrchen Sep-Pak tC<sub>18</sub>-Kartuschen der Firma Waters zum Einsatz.

Die verwendeten Gase der Firma Messer-Griesheim (Frankfurt/Main, Deutschland) hatten folgende Qualität:

Stickstoff 4.6	(99,996%)
Wasserstoff 5.0	(99,999%)
Helium 5.0	(99,999%)
syn. Luft	(CnHm ≤ 0,1 ppm)

Der Stickstoff für die ECD-Verwendung wurde zusätzlich mit einem katalytischen Gasreiniger (Anoxy CIL, Firma WGA, Düsseldorf, Deutschland) zur Sauerstoffentfernung behandelt.

## 5.2 Verfahrenshinweise

### 5.2.1 Derivatisierung und Aufarbeitung der Flüssigstandards

Für die Reaktion werden die jeweiligen Mischstandards mit der 100-fachen Stoffmenge an PFBHA (in Form einer 0,12 M Lösung) versetzt. Man lässt die geschüttelte Reaktionslösung mindestens 48 h bei RT lichtgeschützt stehen und erhitzt anschließend 1 h auf 70 °C. Die abgekühlte Reaktionslösung wird anschließend mit Hexan ( $3 \times 350 \mu\text{l}$ ) extrahiert. Die vereinigten Extrakte (1 ml) werden in einen Meßkolben überführt und ein- bis dreimal mit 1 ml 0,1 M HCl-Lösung rückextrahiert, um das PFBHA in der Hexan-Fraktion abzureichern. Die organische Phase wird abgetrennt und in Autosampler-Vials bei –20 °C bis zur Analyse aufbewahrt.

### 5.2.2 Probenvorbereitung und Aufarbeitung

#### Derivatisierung und Aufarbeitung der Kartuschen

Für die Derivatisierung von gasförmigen Proben werden mit PFBHA beschichtete Kartuschen eingesetzt.

Zur Vorbereitung werden die Kartuschen (RP-tC<sub>18</sub>-Kartuschen) auf eine SPE-Apparatur (Supelco) mit Flußkontrollventilen gesetzt. Der angelegte Unterdruck beträgt ca. 200 mbar.

Nach der Reinigung der Kartuschen mit 6 ml Hexan, werden diese im reinen Stickstoffstrom (50 ml/min) 1 h lang getrocknet. Anschließend erfolgt das Auswiegen der einzelnen Festphasenröhrchen. Vor der eigentlichen Belegung werden die Kartuschen mit 2,5 ml Methanol konditioniert. Wichtig ist, dass nach der Konditionierung mit Methanol keine Umgebungsluft durch die Kartuschen gesaugt wird.

Für die Beschichtung wird eine 0,05 % ige wäßrige PFBHA-Lösung frisch angesetzt. Nach der Belegung mit 3 mg Reagenz (entspricht 6 ml Lösung), werden die Kartuschen mit Stickstoff getrocknet (15 h, 20 ml/min). Da die Festphasenröhrchen keinerlei Wasser enthalten dürfen, darf das Mehrgewicht nach der Trocknung nicht mehr als 3 mg betragen. Die Lagerung der fertigen PFBHA-Kartuschen erfolgt unter Stickstoff bei –20 °C.

Nach der Probenahme werden die Kartuschen bis zur Aufarbeitung in luftdichten Gefäßen unter Stickstoff bei –20 °C gelagert.

Zur Aufarbeitung werden die Festphasenröhrchen mit 1 ml Hexan (Arbeitsgeschwindigkeit ca. 0,25 ml/min) eluiert. Danach wird das Hexan-Eluat dreimal mit 0,1 M Salzsäure gewaschen und in Autosampler-Vials bei –20 °C bis zur Analyse aufbewahrt.

### **Aufreinigung des verwendeten Methanols**

Für den ersten Reinigungsschritt werden 200 ml Methanol mit 1 g DNPH und 3 ml Essigsäure 1 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend abdestilliert. In einem zweiten Schritt wird das Methanol mit 100 mg PFBHA versetzt, unter Rückfluß erhitzt und abdestilliert.

### **Herstellung der KI-beschichteten Glasdenuder**

Die aufgerauten Glasdenuder (Innendurchmesser 5 mm) werden mit Isopropanol und Wasser gereinigt und im Trockenschrank bei 70 °C über Nacht getrocknet. Zur Beschichtung füllt man 300 µl 7 M KI-Lösung in die Glasrohre und benetzt durch wiederholtes Umschütteln die gesamte Glasoberfläche. Die überschüssige Lösung wird verworfen und der Denuder im Stickstoffstrom (350 ml/min) 15 min lang getrocknet. Aufbewahrt werden die gasdicht verschlossenen Rohre im Trockenschrank bei 70 °C. Die KI-Denuder weisen eine unbegrenzte Lagerfähigkeit auf.

### **Herstellung der Ozonscrubber**

Als Ozonscrubber standen leere SPE-Kartuschen zu Verfügung, die in Eigenanfertigung mit Kaliumiodid (1 g) befüllt wurden. Zur Fixierung dienten zwei Fritten aus Polyethylen.

### **Derivatisierung und Aufarbeitung der Wolkenwasserproben**

Das zu untersuchende Wolkenwasser wird nach der Probenahme in Polypropylen-Cryoröhrchen mit PP-Dichtlippe (National Lap, Mölln, Deutschland) aufbewahrt und bei -20°C gelagert. Für die Derivatisierung wird 1 ml dieser aufgetauten Wolkenwasserproben mit 30 µl einer 0,06 M wäßrigen PFBHA-Lösung versetzt. Man lässt die geschüttelte Reaktionslösung mindestens 48 h bei RT lichtgeschützt stehen und erhitzt anschließend 1 h auf 70 °C. Die abgekühlte Reaktionslösung wird mit Hexan ( $3 \times 350 \mu\text{l}$ ) extrahiert. Die vereinigten Extrakte (1 ml) werden in einen Messkolben überführt und mit 1 ml 0,1 M HCl-Lösung rückextrahiert. Die organische Phase wird abgetrennt und in Autosampler-Vials bei -20 °C bis zur Analyse aufbewahrt.

#### **5.2.3 Probenahme**

Für die Luftprobenahme stand ein Messstand zu Verfügung, der mit einer Drehschieber-Vakuumpumpe (Pico VLT 10, Rietschle, Schopfheim, Deutschland) und Massendurchflussregler MFC (Typ 1259, 0 – 500 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, MKS, München, Deutschland) mit Steuergerät (Typ 147B, MKS) ausgerüstet war.

Darüber hinaus kam für die Feldmessungen im Rahmen des Verbundprojektes FEBUKO zusätzlich eine Steuereinheit 247D der Firma MKS mit Massendurchflussregler MFC Typ 1259 zum Einsatz.

Weiterhin wurde ein 12 V-Sammler bestehend aus einer Radialgebläsepumpe (Brey, Memmingen, Deutschland) verwendet, dessen Sammelfluss über einen Massenflussmesser (Veri-Flow 500, Humonics, USA) und ein Nadelventil reguliert werden konnte.

Für die automatisierte Probenahme kam eine von KRAMBERGER-KAPLAN 2003 entwickelte wetterfeste Sammelsteuerung zum Einsatz. Sie wurde in der Werkstatt des Fachbereichs Chemie der TU-Darmstadt (TUD) angefertigt und enthielt folgende Komponenten: Siemens LOGO! 230RC (Siemens, Nürnberg, Deutschland) mit der Software „LOGO! Soft Comfort“, Magnetventile der Firma RS components (Mörfelden-Walldorf, Deutschland) und Verschraubungen der Firma Swagelok (Maintal, Deutschland). Alle Zuleitungen und Verschraubungen vor den Sammelssystemen bestanden aus PFA, die Leitungen hinter den Sammlern bestanden aus FEP-Schläuchen.

Zur Probenahme wurden die PFBHA-Kartuschen mit vorgeschaltetem Ozonabscheider 1 h bei einem Fluss von 500 ml/min (nachts und bei FEBUKO jeweils 2 h mit 333 ml/min) betrieben. Als Ozonabscheider kam ein KI-Denuder zum Einsatz, der während der Messung mit einem Heizband (HS – 450 °C, 60 cm, Firma Horst, Lorsch, Deutschland) auf 60 °C erhitzt wurde. Die Temperaturregung erfolgte mit Hilfe eines Potentiometers. Um Adsorptionseffekte durch weitere Zuleitungsschläuche zu vermeiden, befand sich die Sammelapparatur im Freien. Zum Schutz vor Feuchtigkeit und zur Isolation befand sich der beheizte Denuder in einer von der Werkstatt des Fachbereichs Chemie der TUD angefertigten Teflonhülse.

Die beprobten PFBHA-Kartuschen wurden nach der Probenahme in ihren Gefäßen luftdicht verschlossen und bis zur Aufarbeitung bei –20 °C gelagert.

### ***5.3 Durchführung der Feldexperimente in Darmstadt und Umgebung***

Zur Erfassung der unterschiedlichen Emissionen und die Zuordnung zu den jeweiligen Quellen, wurden in Darmstadt und Umgebung Feldmessungen durchgeführt. Ein Großteil der Messungen wurde direkt an dem Gebäude des Fachbereichs Chemie der TUD (Lichtwiese) aufgenommen. Die Lichtwiese ist bezogen auf die Quellenbestimmung ein interessanter Ort, da je nach Windrichtung eine andere Quelle vorherrscht (s. Kapitel 7.2). Zusätzlich wurden in Darmstadt und Umgebung eine Tunnelmessung, zur Bestimmung der primären anthropogenen Emissionen, eine Stadtmessung, die in der Hauptsache sekundäre anthropogene Emissionen nachwies, und eine Waldmessung, in erster Linie zum Nachweis biogener Emissionen, durchgeführt.



### 5.3.1 Feldmessungen in Darmstadt

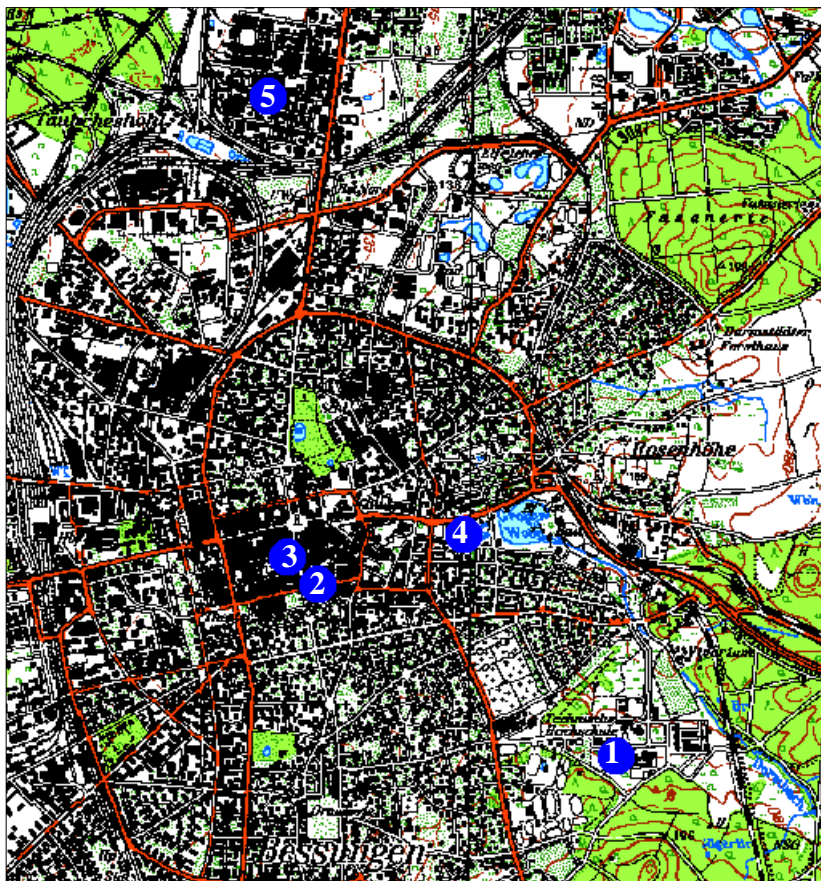
Die Probenahmen an der TUD Lichtwiese wurden in ca. 5 m Höhe über dem Boden auf einem Balkon an der Westseite des Eduard-Zintl-Gebäudes (Anorganische Chemie) durchgeführt. Dazu wurden die Sammelapparatur sowie die Steuereinheit im Freien aufgestellt. Der Pumpenstand mit Flussreglung und –kontrolle befand sich im Labor und war über Vakuumschläuche mit der Steuer- und Sammelapparatur verbunden. Im nächsten Umkreis (ca. 10 m) wurden folgende atmosphärische Parameter bestimmt: Ozon- und Kohlenmonoxidkonzentration, Lufttemperatur und –feuchte.



**Abbildung 5-1:** Sammelapparatur und Steuereinheit auf der West-Seite des Eduard-Zintl-Instituts an der TU-Lichtwiese.

Die Stadtmessung fand an der Messstation Hügelstraße des Hessischen Landesamtes für Umwelt und Geologie (HLUG) statt. Die Station befindet sich 30 m hinter dem östlichen Ausgang des Citytunnels. Von der HLUG [WWW.HLUG.DE] werden an der Station folgende Parameter bestimmt: NO, NO<sub>2</sub>, CO, PM<sub>10</sub>, Benzol, Toluol, m-/p-Xylol. Die HLUG stellte freundlicherweise extra für diese Messung einen Messbus zu Verfügung, der als Messstation diente und zusätzlich mit einem Windmesser und einem Ozonmessgerat ausgestattet war. Die Probenahme der Carbonylverbindungen erfolgte 3 m von der Straße entfernt in einer Höhe von 2 m, keine 10 m von der Messstation der HLUG entfernt.

Bei den Auswertungen der Feldmessungen in Darmstadt wurden weiterhin Daten der HLUG Station Darmstadt Rudolf-Müller-Anlage mit einbezogen, u. a. Luftfeuchte, Temperatur, Ozonwerte und Windrichtung. Von der Firma Merck KGaA in Darmstadt stammen meteorologische Daten, insbesondere Windrichtung, Windgeschwindigkeit und Strahlungswerte.



**Abbildung 5-2:** Karte der Darmstädter Innenstadt. 1: Lichtwiese, Eduard-Zintl-Institut; 2: HLUG-Station, Hügelstraße; 3: Citytunnel; 4: HLUG-Station, Rudolf-Müller-Anlage; 5: Firma Merck.

Emissionsmessungen wurden im Citytunnel durchgeführt. Die Messungen fanden ungefähr in der Mitte des 500 m langen Tunnels in einer Höhe von ca. 2 m statt. Als Messstation diente der arbeitskreiseigene Messbus, ausgerüstet mit dem mobilen Pumpenstand, der Sammelapparatur sowie einem Ozon- und CO-Messgerät. Der Tunnel wird mit Außenluft durch die normalen Öffnungen versorgt und nur bei Überschreitung einer kritischen CO-Konzentration zusätzlich belüftet.

### 5.3.2 Feldmessungen auf der Neunkircher Höhe

Die Feldmessung in einem weniger anthropogen beeinflussten Gebiet fand auf der Neunkircher Höhe (605 m) im Odenwald statt. Als Messstation diente hier der im Wald gelegene Kaiserturm. Die Messungen fanden in einer Höhe von 10 m aus einem Fenster des Turmes statt. Atmosphärische Vergleichsdaten wurden hier wiederum aus dem Messnetz der

HLUG bezogen. Die nur 8 km in südwestlicher Richtung von der Messstation entfernt liegende HLUG Station Fürth befindet sich, ebenfalls nur von Wald umgeben, auf dem 485 m hohen Erzberg.

## **5.4 Feldmesskampagnen FELDEX 2000 und ZITTEX 2002**

### **5.4.1 Zielsetzung**

Nach dem Beginn des deutschen Troposphärenforschungsschwerpunktes (TFS) Mitte der 90er Jahre, wurde durch die Initiative einiger deutscher Wissenschaftler mit finanzieller Unterstützung der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) 1997 der DBU-Großverbund „Atmosphärische Diagnostik“ gegründet. Im Rahmen dieses Verbundes arbeiteten ca. 20 Gruppen aus Forschungslaboratorien zusammen mit kleinen und mittelständigen Unternehmen an der Entwicklung und Verbesserung neuer Analyseverfahren zum Nachweis wichtiger atmosphärischer Spurenstoffe.

Die neuen Analyseverfahren waren im Wesentlichen fokussiert auf:

- LIDAR (Light detection and ranging)/DOAS (Differentielle optische Absorptionsspektroskopie)-Messverfahren
- In-situ Messverfahren basierend auf chemischen Methoden
- Aerosol/Partikel-Messverfahren

Auf der Messkampagne (FELDEX 2000) im Oktober 2000 auf dem Kleinen Feldberg im Taunus nahe Frankfurt/Main wurden die neuen Instrumente einem ersten Feldtest unterzogen. Obwohl dieses Feldexperiment unter extrem ungünstigen Wetterbedingungen stattfand, erlaubten die Erfahrungen aus diesem Feldtest in der Folge eine weitere deutliche Verbesserung der Messgeräte.

Auf Anregung des den Verbund begleitenden Gutachterausschusses wurde von der Bergischen Universität Wuppertal mit finanzieller Unterstützung der DBU ein abschließender Feldtest ausgesuchter Messgeräte in Zittau im Mai 2002 organisiert. Diese Kampagne „ZITTEX 2002“ stellte den Abschluss des DBU-Verbundprojekts „Atmosphärische Diagnostik“ dar.

### **5.4.2 Beschreibung der Messstandorte**

Die Messkampagne FELDEX 2000 fand auf dem Kleinen Feldberg in der Zeit vom 8.10.-12.10.2000 statt. Der Kleine Feldberg ist mit 826 m ü. NN der zweithöchste Berg im Taunus/Hessen. Er liegt etwa 20 km nordwestlich von Frankfurt/Main entfernt und 1,5 km südwestlich des Großen Feldbergs (881,5 m ü. NN). Neben diesem und dem Altkönig (798 m ü. NN) bildet er den Kern des Hochtaunus.

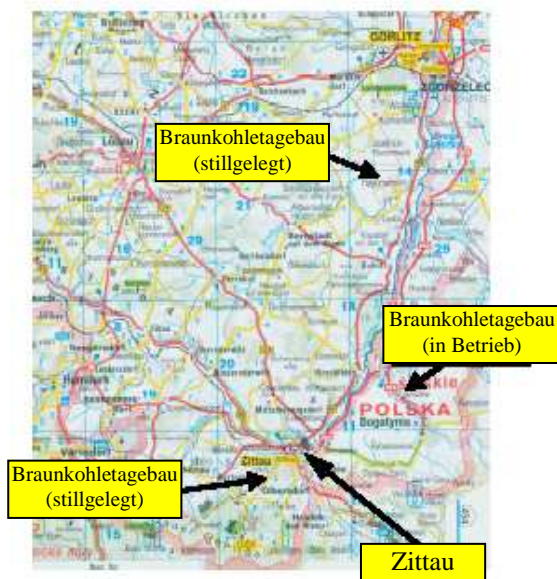




**Abbildung 5-3:** Geographische Lage des Kleinen Feldbergs. (Quelle: Google Maps)

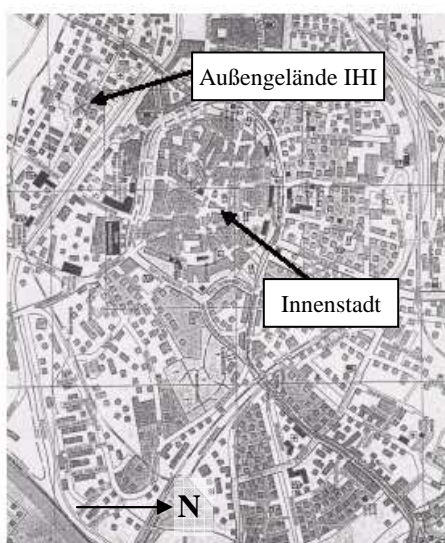
Die direkte Umgebung des Kleinen Feldbergs ist geprägt durch Wälder, die Entfernung zum nächsten Ort beträgt aber nur 4 bis 5 km (Königsstein/Kronberg). Zu dichter bebautem Gebiet beträgt Richtung Südost eine Entfernung von ca. 10 km (Frankfurt Eschborn) und in Richtung Südwest rund 20 km (Wiesbaden). Auf dem Gipfel des Kleinen Feldbergs befindet sich ein meteorologisches und geophysikalisches Observatorium der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt und eine Sternwarte. Weitere Messstationen auf dem Kleinen Feldberg werden vom Deutschen Wetterdienst, dem Hessischen Landesamt für Umwelt und Geologie (HLUG) und dem Zentrum für Umweltforschung (ZUF) betrieben. Wegen der Vielzahl der Einrichtungen ist der Gipfel des Kleinen Feldbergs komplett eingezäunt und für die Öffentlichkeit nicht zugänglich. (WIKIPEDIA-KLEINER FELDBERG) (Satellitenbild s. Kapitel 7.3.1). Die Probenahme erfolgte in einem Messcontainer in einer Höhe von 4 m durch einen 2 m langen Ansaugschlauch, der durch einen ständigen Luftfluss von 18 L/min gespült wurde.

Die Messkampagne ZITTEX 2002 fand in der Zeit vom 27.–31.05.2002 in Zittau/Sachsen statt. Zittau liegt im südöstlichsten Zipfel des Freistaates Sachsen, eine Kleinstadt mit ca. 28.000 Einwohnern im Dreiländereck Deutschland, der Republik Polen und der Tschechischen Republik, 90 Kilometer östlich der sächsischen Landeshauptstadt Dresden.



**Abbildung 5-4:** Geographische Lage Zittaus.

Zittaus Umgebung wird geprägt durch das Zittauer Gebirge im Süden der Stadt, das gleichzeitig die natürliche Grenze zur Tschechischen Republik bildet, die ehemaligen Braunkohleabbaugebiete auf deutscher Seite sowie die immer noch betriebenen Abbaugebiete auf polnischer Seite mit einem Großkraftwerk in Bogatynia (Reichenau) (s. Abbildung 5-4). Neben den üblichen Emissionen durch Hausbrandanlagen, Gewerbebetriebe und Verkehr trägt dieses Kraftwerk vermutlich erheblich zur Emissionssituation und damit zur Luftqualität in Zittau bei. Die Messkampagne fand auf dem Außengelände des Internationalen Hochschulinstituts Zittau (IHI) statt. Dieses Außengelände befindet sich am südlichen Rand des inneren Stadtbereichs und ist charakterisiert durch eine lockere Bebauung (s. Abbildung 5-5). Die Probenahme erfolgte am Gewächshaus in einer Höhe von 1,5 m durch einen 2 m langen Ansaugschlauch, der durch einen ständigen Luftfluss von 18 L/min gespült wurde.



**Abbildung 5-5:** Die Lage des Außengeländes des Internationalen Hochschulinstituts (IHI) in Zittau.

## 5.5 Feldmesskampagne FEBUKO

### 5.5.1 Das Konzept von FEBUKO/MODMEP

Das atmosphärenchemische Verbundprojekt FEBUKO (**F**elduntersuchungen von **B**udgets und **K**onversionen organischer Partikelinhaltsstoffe in troposphärischen Wolkenprozessen) als Bestandteil von AFO 2000 (Atmosphärenforschung 2000, Förderschwerpunkt des BMBF) stellt sowohl in Ziel als auch in Methodik einen neuartigen Ansatz in der atmosphärenchemischen Forschung dar. FEBUKO ist in Planung, Durchführung und Auswertung eng verknüpft mit dem Partnerprojekt MODMEP („**M**odellierung troposphärischer **M**ehrphasen**p**rozesse: Werkzeuge und chemische Mechanismen“). Beide Projekte beschäftigen sich im Ansatz mit der gleichen atmosphärenchemisch interessanten Situation: Dem Durchgang eines mit organischen Spurensubstanzen beladenen Luftpaketes durch eine orografische, quasistationäre Wolke und den dabei ablaufenden mikrophysikalischen und chemischen Prozessen. Während FEBUKO sich auf die Durchführung geeigneter Feldversuche zur Erstellung eines umfangreichen Datensatzes meteorologischer, physikalischer und vor allem chemischer Parameter eines Wolkendurchganges konzentriert, soll MODMEP die computergestützte Modellierung eines solchen Prozesses unternehmen. Die experimentell gewonnenen Daten dienen dabei zur Initialisierung des Modells und zur Überprüfung der errechneten Vorhersagen, während die Modellierung ein tieferes Verständnis der ablaufenden Mechanismen und die Interpretation der auftretenden Phänomene erlauben soll. Umfassende Informationen gibt es über die Internetseiten des Forschungsprogrammes AFO 2000 [[www.fona.de/de/5774](http://www.fona.de/de/5774)] und des Verbundprojektes FEBUKO [[http://projects.tropos.de/afo2000g3/FEBUKO\\_dateien/fieldex\\_f.html](http://projects.tropos.de/afo2000g3/FEBUKO_dateien/fieldex_f.html)].

Der experimentelle Ansatz für die Feldmesskampagnen von FEBUKO besteht zum Einen in Messungen, die die Identität des Luftpaketes vor und nach der Wolke belegen sollen, zum Anderen in der zeitaufgelösten Quantifizierung möglichst vieler organischer Spurenstoffe in allen auftretenden atmosphärischen Phasen, von Gasphase über Partikelphase bis hin zum Wolkenwasser. Die besondere Aufmerksamkeit gilt dabei den chemisch reaktiven und an Mehrphasenprozessen beteiligten Substanzen.

Als Messstandort wurde der Thüringer Wald gewählt, da an dessen Hauptkamm bei südwestlicher Anströmung häufig eine orografische Wolke gebildet wird und die dort bestehende Messstation Schmücke des Umweltbundesamtes (UBA) und des Deutschen Wetterdienstes (DWD) hervorragende logistische Voraussetzungen bietet.

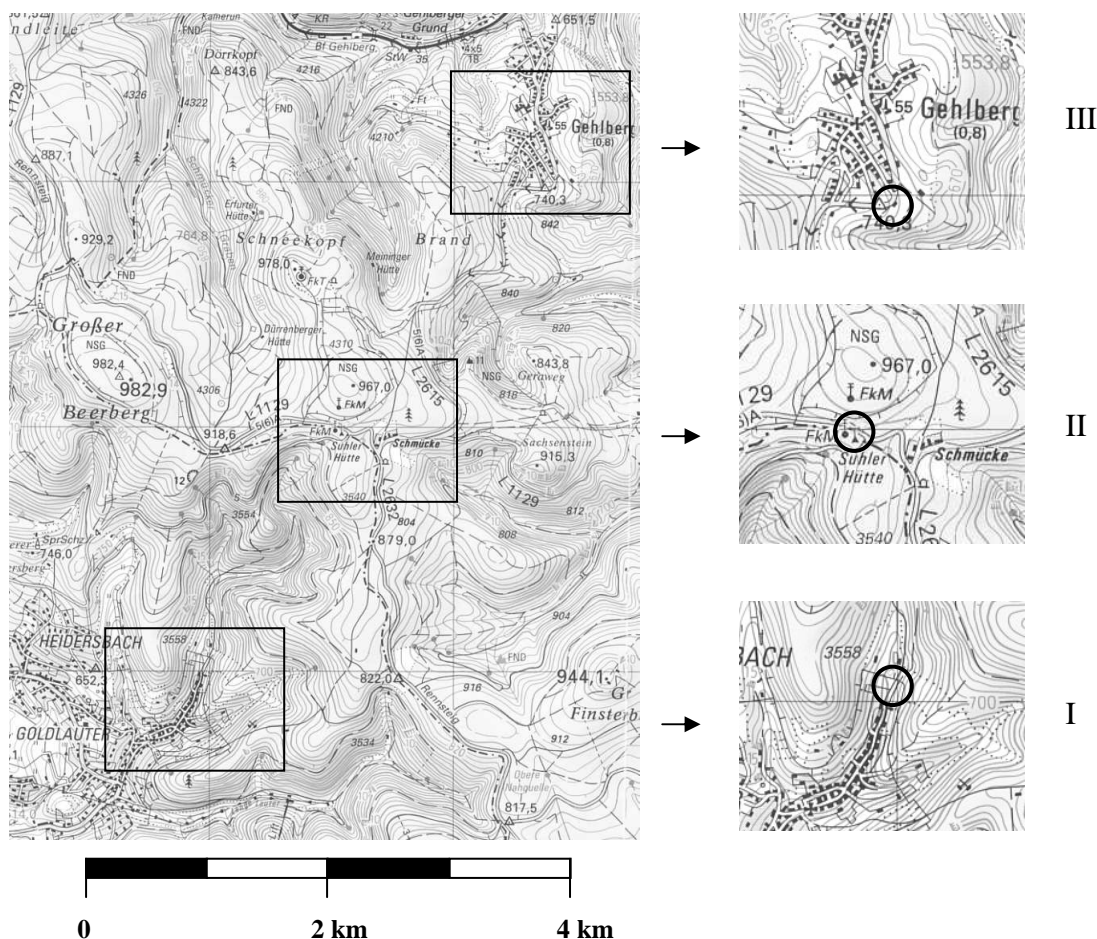
### 5.5.2 Beschreibung des Messstandortes und der Messkriterien

Es wurden zwei siebenwöchige Messkampagnen (eine Woche Aufbau, sechs Wochen Messphase), im Herbst 2001 und im Herbst 2002, durchgeführt. Mit Hilfe von Tracerexperimenten und daraus generierten Strömungsmodellen wurden im Vorfeld als

Messstandorte die Stationen Goldlauter im Luv und Gehlberg im Lee zusammen mit der Bergstation Schmücke ausgewählt. Die Messorte liegen mitten im Thüringer Wald teilweise direkt am Rennsteig, nur 7 Kilometer vom Wintersportort Oberhof bzw. 40 Kilometer südwestlich von Erfurt entfernt:

- I. Luv: Station Goldlauter (s. Abbildung 5-6 unten links), Standort im Pochwerksgrund am Ende der Fahrstraße, Höhe 600 m ü. NN.
- II. Bergstation: Messturm auf dem Gelände der UBA- und DWD-Station Schmücke (s. Abbildung 5-6 Mitte), am Rennsteig gelegen, Höhe der Messplattform ca. 950 m ü. NN.
- III. Lee: Station Gehlberg, Standort auf einem Parkplatz an der Bergstation des Sesselliftes Pfanntal, etwa 100 m südöstlich des Ortsrandes, Höhe ca. 720 m ü. NN.

Weitere Informationen über die topographische Charakterisierung der Stationen und ihrer Eigenschaften in Bezug auf die Überströmung des Thüringer Waldes sind in Kapitel 7.7.2 dargestellt.



**Abbildung 5-6:** Genaue Lage der drei Messstationen. Im Kartenausschnitt oben: Messstation Gehlberg III, darunter Bergstation Schmücke II und im Kartenausschnitt unten Messstation Goldlauter I. Die Kreise in den Kartenausschnitten geben die genaue Lage der Messstationen wieder.

Kartenquelle: Amtl. Topograph. Karten Thüringen, Thüringer Landesvermessungsamt.



**Abbildung 5-7:** Messcontainer der Messstation Goldlauter (linkes Bild) und der Messstand der Messstation Gehlberg (rechts).

Die Messstationen im Tal (I und III) bestanden aus Messcontainern, die eine Unterbringung des Pumpenstandes und der Flussreglung und –kontrolle ermöglichte. Die Sammelapparaturen (im Herbst 2002 auch die Steuerung für die Automatisierung) befanden sich, zur Vermeidung von Artefaktbildung durch lange Ansaugleitungen, im Freien jeweils in einer Höhe von mindestens 4 m über dem Boden. Alle Probenahmen und Messungen fanden innerhalb eines Radius von ca. 5 m statt.

Die Probenahme erfolgte nur bei Erfüllung sämtlicher folgender Kriterien:

- Anströmung aus Südwest mit einer Windrichtung zwischen  $200^\circ$  und  $250^\circ$  auf der Bergstation Schmücke
- Windgeschwindigkeit zwischen 2 m/s und 15 m/s gemessen am Turm der Bergstation
- Turm der Bergstation in der Wolke, Flüssigwassergehalt dort  $> 0,1 \text{ g/m}^3$
- Keine Wolke oder Nebel an den Talstationen (Sichtkontrolle)
- Keine Niederschläge im Bereich der Messstationen
- Temperatur an allen Messstationen über dem Gefrierpunkt

Die Messungen wurden meist innerhalb einer halben Stunde nach Eintritt dieser Kriterien gestartet und mit einem Probenahmeintervall von 2 Stunden weitergeführt bis einer der meteorologischen Parameter nicht mehr erfüllt war. Bei Auflösung der Wolke unter Beibehaltung der Anströmung wurde noch eine weitere Probe genommen, um eine Vergleichsmessung ohne Wolkenwasserphase zu ermöglichen.



Für die Gasphasenproben wurden die PFBHA-Kartuschen im 2 Stunden Rhythmus mit einem Fluss von 333 ml/min beprobt. Die Ozonabscheider wurden nach jeder längeren Probenahme phase gewechselt oder wenn sie durch den Betrieb bei Regen bzw. starkem Nebel durchfeuchtet waren.

Auf der Bergstation Schmücke (II) fand die Probenahme des Wolkenwassers in einer Höhe von 20 m statt. Auf dem zu diesem Zweck aufgestellten Messturm waren weitere Messgeräte für meteorologische und mikrophysikalische Parameter aufgestellt. Die Probenahme des Wolkenwassers wurde mit aktiven Impaktorsammlern des Instituts für Troposphärenforschung Leipzig (IfT) und von Mitarbeitern des Zentrums für Umweltforschung der Universität Frankfurt (ZUF) durchgeführt. Die Sammelbedingungen und -intervalle waren identisch mit denen der Gasphasensammler. Die Wolkenwasserproben wurden sofort nach der Probenahme auf Leitfähigkeit und pH-Wert untersucht und für die verschiedenen Endverbraucher bzw. Analysen aliquotiert. Die Abfüllung für die TU Darmstadt erfolgte in 10 ml Kryoröhrchen mit Schraubverschluss und silikonfreien PP-Dichtlippen, die vorab beschriftet waren.

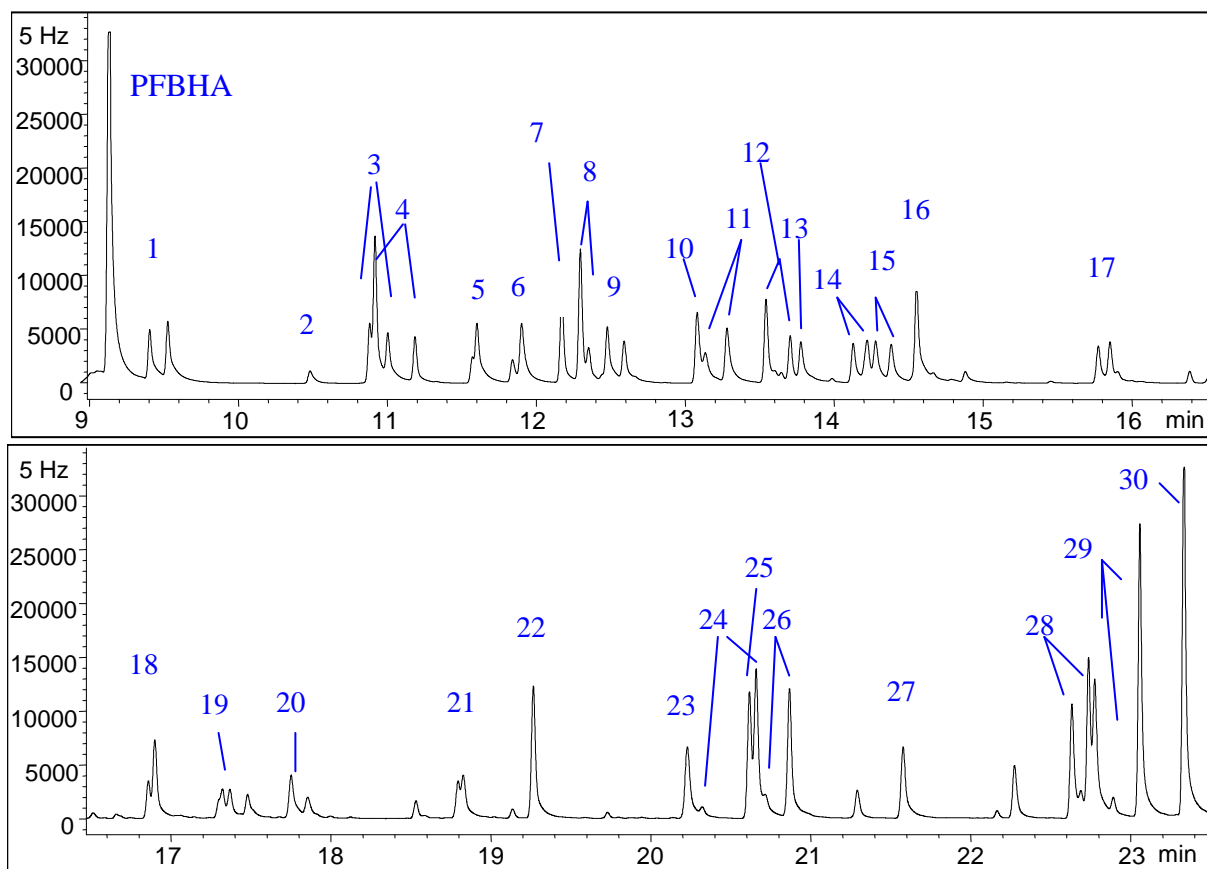
Alle Proben wurden nach der Probenahme sofort bei  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert, und jeweils nach Beenden der Messkampagne im Labor aufgearbeitet und vermessen.

## 6 Ergebnisse der analytischen Methodenentwicklung

### 6.1 Probenahme, Derivatisierung und gaschromatographische Analyse

#### 6.1.1 Identifizierung der derivatisierten Carbonylverbindungen im Chromatogramm

Insgesamt wurden in dieser Arbeit 40 Carbonylverbindungen als Standardkomponenten eingesetzt (siehe Tabelle 6-1), die im Chromatogramm anhand ihrer Retentionszeiten identifiziert wurden. Damit gelang die Zuordnung der Standardkomponenten in Realproben. In folgender Abbildung ist das Chromatogramm der Carbonylverbindungen dargestellt, die in der Regel bei allen Messungen quantifiziert wurden.



1 Acetaldehyd	9 Butanal	17 Hexanal	25 m-Tolylaldehyd
2 Aceton (Blindwert)	10 3-Pentanon	18 Blätteraldehyd	26 p-Tolylaldehyd
3 Propionaldehyd	11 2-Pentanon	19 Heptanal	27 Decanal
4 Acrolein	12 Crotonaldehyd	20 6-MHO	28 Glyoxal
5 Isobutanal	13 Glykolaldehyd	21 Octanal	29 Methylglyoxal
6 Methylethylketon	14 Pentanal	22 Benzaldehyd	30 Biacetyl
7 Methacrolein	15 3-Hexanon	23 Nonanal	
8 Methylvinylketon	16 Hydroxyacetone	24 o-Tolylaldehyd	

**Abbildung 6-1:** Chromatogramm eines Standards bestehend aus 30 Carbonylverbindungen.

Daten: Gaschromatographie (Methode BS\_25-18) und 10 µM Standard, Flüssigphasenderivatisierung April 2001. Bemerkung: im Standard war kein Aceton enthalten, Blindwert.

Darüber hinaus ist durch ein Massenspektrometer die Identifizierung weiterer Carbonylverbindungen möglich (s. Kapitel 6.5.2).

Bei der Derivatisierungsreaktion der Carbonylverbindungen entstehen Diastereomere, bei denen die Substituenten der C=N-Doppelbindung in syn- und anti-Stellung zueinander angeordnet sein können. Sind die Carbonylverbindungen symmetrisch (z. B. Formaldehyd und Aceton) entstehen keine Isomere. Bei unsymmetrischen Carbonylverbindungen entstehen zwei Isomere, die aber im Chromatogramm nicht immer aufgelöst werden. Aus diesem Grund sind in Abbildung 6-1 bei den meisten Analyten zwei Peaks zu erkennen. Dicarbonylverbindungen bilden je nach Symmetrie drei oder vier Stereoisomere.

Nachstehende Tabelle zeigt die 40 Standardkomponenten mit ihren Abkürzungen, aufgelistet anhand ihrer Funktionalitäten.

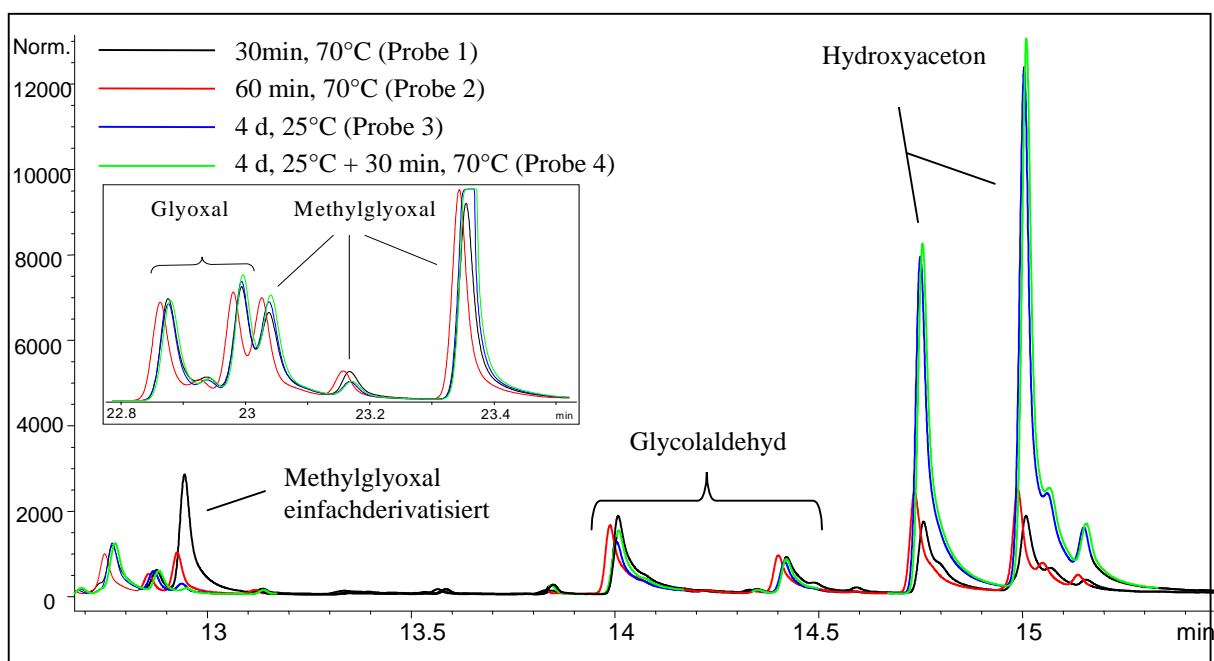
**Tabelle 6-1:** Carbonylverbindungen als Standardkomponenten

Gruppe	Einzelkomponenten	Abkürzung
lineare und verzweigte Aldehyde	Formaldehyd bis Decanal, Isobutyraldehyd	C <sub>1</sub> – C <sub>10</sub> iC <sub>4</sub>
Ketone	Aceton Methylethylketon 2-Pentanon, 3-Pentanon 2-Hexanon, 3-Hexanon	Act MEK C <sub>5</sub> K(2), C <sub>5</sub> K(3) C <sub>6</sub> K(2), C <sub>6</sub> K(3)
ungesättigte Carbonylverbindungen	Acrolein Methacrolein Methylvinylketon Crotonaldehyd	Acr MAcr MVK Crot
Dicarbonylverbindungen	Glyoxal Methylglyoxal Biacetyl	Gly MeGly Me <sub>2</sub> Gly
Hydroxycarbonylverbindungen	Glykolaldehyd Hydroxyaceton	GAld HAct
aromatische Carbonylverbindungen	Benzaldehyd o-, m-, p-Tolylaldehyd Dimethylbenzaldehyd Phenylacetaldehyd Acetophenon Naphthalin-1-carbaldehyd Naphthalin-2-carbaldehyd	Bz o-,m-,p-Tol --- --- --- --- ---
biogene Aldehyde & Ketone	Blätteraldehyd 6-Methyl-5-hepten-2-on 4-Oxopentanal Nopinon Pinonaldehyd	BALd 6-MHO 4-OPA Nop PinonCHO

Darüberhinaus lassen sich eine ganze Reihe weiterer Carbonylverbindungen nachweisen, die aber nicht generell in der Atmosphäre zu finden sind oder nur in sehr geringen Konzentrationen vorkommen.

### 6.1.2 Optimierung der Reaktionsbedingungen der Standardflüssigphasenreaktion

Zur Herstellung der Carbonylstandards in der Flüssigphase und Umsetzung der Wolkenwasserproben wird die Derivatisierung in wässriger Lösung durchgeführt. Generell muss das Derivatisierungsmittel im Überschuss zu den Carbonylverbindungen vorliegen, um einen konstanten und möglichst vollständigen Umsatz zu erreichen. Bekannt ist, dass Ketone schlechter mit PFBHA reagieren als Aldehyde. Um sicherzugehen, dass auch diese Verbindungen bei der Flüssigphasenreaktion zur Standardherstellung einen maximalen Umsatz erreichen, wurden die Reaktionsbedingungen mehrfach variiert. Die erste Probe wurde nach Vereinigung der Reaktanden 30 min auf 70 °C erhitzt, nach der bei SCHLOMSKI 2000 beschriebene Vorschrift für die Standardderivatisierungsreaktion. Bei der zweiten Probe wurde die Reaktionszeit bei gleicher Reaktionstemperatur auf 60 min erhöht. Bei der dritten Probe wurden die Reaktanden 4 Tage bei Raumtemperatur belassen. Für die vierte Probe wurden nacheinander die Vorschriften von Probe 1 und Probe 3 durchgeführt. Der Versuchsstandard wurde so zusammengestellt, dass in erster Linie wasserlösliche Carbonylverbindungen enthalten waren, um gleichzeitig die besten Reaktionsbedingungen für die Derivatisierungsreaktion der Wolkenwasserproben zu ermitteln.



**Abbildung 6-2:** Vergleich der Ausbeute der vier verschiedenen Reaktionsbedingungen. Die unterschiedlichen Kurvenfarben stellen die vier Versuche dar. Im großen Ausschnitt sind Glykolaldehyd und Hydroxyacetone und das einfachderivatisierte Methylglyoxal dargestellt. Im kleinen Ausschnitt sind die Peaks der Analyten Glyoxal und Methylglyoxal abgebildet.

Hydroxyaceton und Methylglyoxal reagieren in den ersten beiden Versuchen unvollständig. Der Peak mit dem einfachderivatisierten Methylglyoxal ist nur in den ersten beiden Proben zu sehen, in Probe 3 und 4 tritt er nicht mehr auf. Der Hauptpeak von Methylglyoxal und die beiden Peaks des Hydroxyacetons sind in den Proben 3 und 4 deutlich breiter als in den ersten beiden Proben. Das deutet für diese beiden Analyte auf einen höheren Umsatz in den Proben 3 und 4 hin.

Ein Vergleich der Ausbeute der vier Versuche zeigt, dass tatsächlich die Carbonylverbindungen mit Ketongruppen eine längere Reaktionszeit benötigen, um vollständig zu reagieren. Glyoxal und Glykolaldehyd haben bei allen vier Versuchen die gleiche Ausbeute. Die Reaktionsbedingungen der Standardflüssigphasenreaktion wurden dementsprechend, in Abänderung zu früheren Untersuchungen von SCHLOMSKI 2000, an die neuen Ergebnisse angepasst (siehe 5.2).

### **6.1.3 Aufarbeitung der Proben**

Ein weiteres Problem bei der Probenvorbereitung ist der hohe Gehalt an nicht umgesetzten PFBHA, aufgrund der Gleichgewichtsreaktion (Flüssigphasenreaktion 100facher Überschuss, Kartuschenreaktion 800-facher Überschuss).

Der übermäßig hohe PFBHA-Anteil im Hexan-Extrakt (Flüssigreaktion) bzw. Hexan-Eluat (Kartuschenderivatisierung) verschlechtert die chromatographische Trennung, und zwar in erster Linie die Auflösung der Signale von Acetaldehyd.

Um den PFBHA-Gehalt im Messextrakt zu verringern, ohne die Konzentrationen der PFBHA-Derivate zu verändern, wurde von SCHLOMSKI 2000 die Rückextraktion der Hexanphase mit 0,1 molarer Salzsäure eingeführt.

Untersuchungen im Zusammenhang mit dieser Arbeit zeigten aber, dass bei ausgiebigem Rückextrahieren ein deutlicher Verlust vor allem von Formaldehyd und Acetaldehyd festzustellen war. Da Formaldehyd ausschließlich in Wolkenwasserproben quantitativ nachgewiesen wurde, konnte das Rückextrahieren mit Salzsäure bei diesen Proben auf einen Durchgang beschränkt werden. Die rückextrahierten Kartuschenproben, die einen deutlich höheren Überschuss an PFBHA enthalten, wurden ein zweites Mal mit Salzsäure ausgeschüttelt. Bei allen Proben empfiehlt es sich, die Rückextrakte zügig durchzuführen, da bei zu langem Stehenlassen mit der Säure die Rückreaktion eintritt.

## **6.2 Teil-Automatisierung der Probenahme – Validierung**

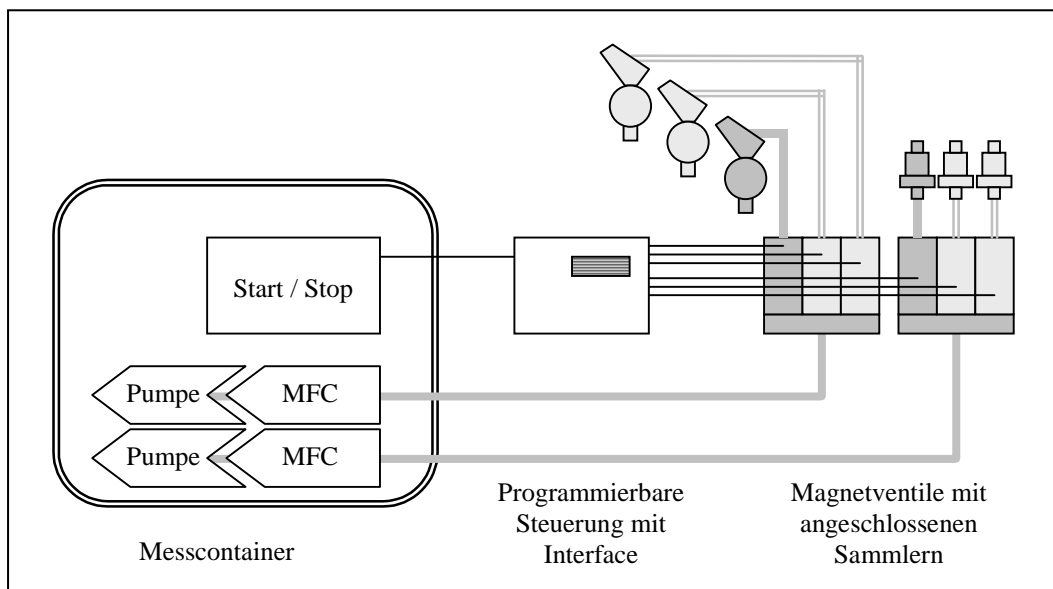
Bei der Aufnahme der 24 Stunden-Profile und während des ersten Feldeinsatzes in Thüringen wurde die Notwendigkeit einer Automatisierung deutlich. Für 24-Stunden-Profile erfolgte der Kartuschenwechsel stündlich, nachts 3-stündlich, in Thüringen jeweils 2-stündlich. So musste die Nacht beim Sammelgerät verbracht werden.

Folgende Fragestellungen und Anforderungen waren dabei zu beachten:

Zuerst stellte sich die Frage in welcher Art und Weise die Automatisierung beschaffen sein sollte. Ein Kartuschenwechsler wäre theoretisch denkbar gewesen und wurde von anderen Gruppen verwirklicht. Allerdings wurde er aufgrund der begrenzten Zeit für Aufbau und Entwicklung für zu aufwendig befunden. Die alternative Möglichkeit, mehrere Kartuschen bereitzustellen, die nacheinander über Ventile an die zentrale Ansaugleitung und Flusskontrolle zugeschaltet werden können, passte besser in den zeitlichen und finanziellen Rahmen. Diese Variante hatte zudem den Vorteil, dass die Anlage für PFBHA-Kartuschen und eine parallel betriebene Anlage des Arbeitskreises zur Analytik von Carbonsäuren gemeinsam in die Automatisierung integriert werden konnten.

Vor der Auslegung der Sammlersteuerung musste überprüft werden, ob bzw. wie lange die Kartusche ohne Veränderung an der Umgebungsluft belassen werden kann. Vorversuche ergaben, dass bei Ausschluss von direktem Sonnenlicht für eine Dauer von 6 h keine messbaren Änderung auftreten. Direktes Sonnenlicht führt zu Artefaktbildung und die mit dem Sonnenlicht verbundene Wärmeentwicklung zum Abblasen des Derivatisierungsreagenzes und der leichteren Carbonylderivate.

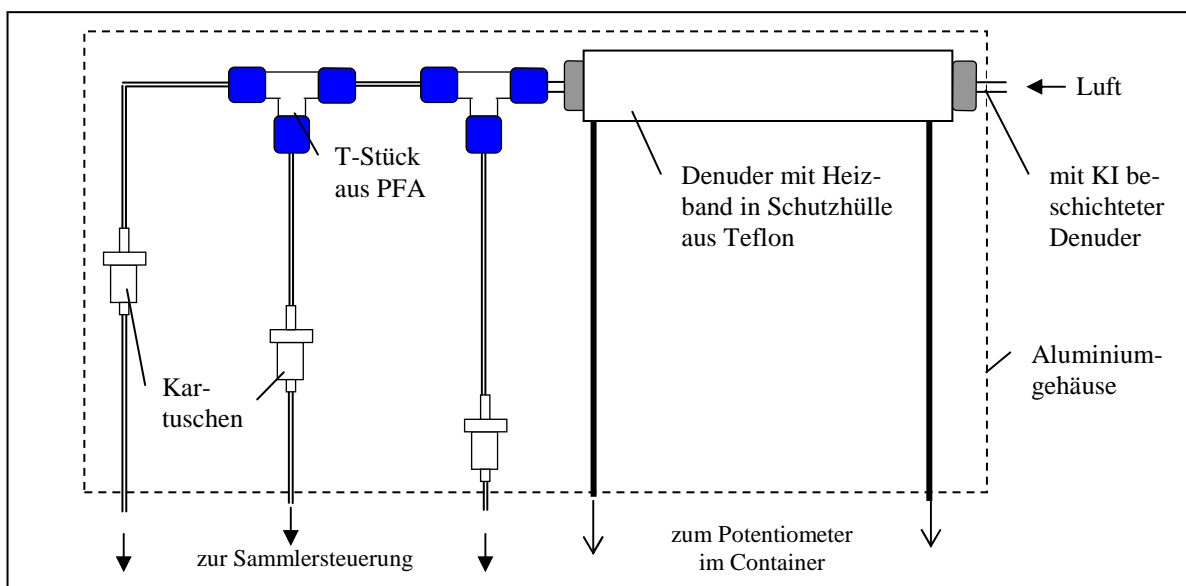
Die technische Auslegung und die Programmierung der Steuerung wurden von H. Kramberger (KRAMBERGER-KAPLAN 2003) umgesetzt. Die Anzahl der geschalteten Probenahmeinheiten wurde auf drei begrenzt. Ein Schema der Sammelsteuerung ist in Abbildung 6-3 dargestellt.



**Abbildung 6-3:** Schematische Darstellung der Sammlersteuerung für Scrubber (links) und Kartuschen (rechts) (KRAMBERGER-KAPLAN 2003).

Zum Schutz vor direkter Sonneneinstrahlung wurden das Schlauchsystem mit den Kartuschen und dem beheizten Kaliumiodiddenduder in einem aufklappbaren Aluminiumgehäuse befestigt (siehe Abbildung 6-4). Das Gehäuse umschloss das Probenahmesystem vollständig, nur für

die Leitungen waren entsprechende Durchführungen vorhanden. Für den Kartuschenwechsel wurde das Gehäuse geöffnet und die Kartuschen mit Hilfe eines einfachen Stecksystems getauscht bzw. entnommen. Alle Schlauchteile und die verwendeten T-Stücke bestanden aus PFA (Firma Swagelok, Maintal, Deutschland). Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurde darauf geachtet, dass der Weg, den die Sammelluft zwischen Denuder und Kartuschen zurücklegt, gleich lang ist (30 cm, siehe Kapitel 6.3.2).



**Abbildung 6-4:** Apparatur für die Probenahme von Carbonylverbindungen mit Teilautomatisierung (nicht maßstabsgetreu).

Eine erste Bewährungsprobe für einen längeren Betrieb der Anlage gab es bei dem Feldexperiment in Zittau. Zum Test der Witterungs- und der Luftbeständigkeit der beprobten und unbeprobten Kartuschen wurde ein 36-Stundenprofil aufgenommen. Die Ergebnisse des 36-Stundenprofils wurden als plausibel eingestuft, da Konzentrationsbereiche und Kurvenverläufe den Erfahrungs- und Literaturwerten entsprachen. Eine Auswertung der Messungen in Zittau (Feldexperiment ZITTEX2002) befindet sich in Kapitel 7.4.

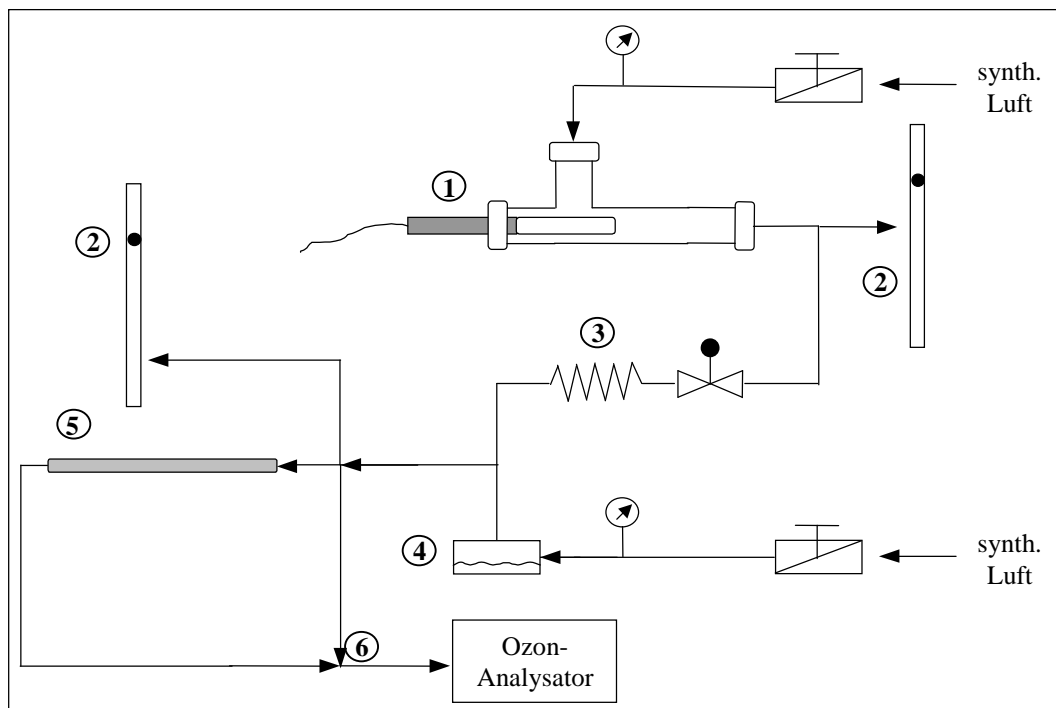
### 6.3 Entwicklung eines KI-Denuders zur Ozonabscheidung

Von den vielen unterschiedlichen Ozonabscheidetechniken (s. Kapitel 3.3.1) wurde die Entwicklung eines zylindrischen Denuders mit Kaliumiodidbeschichtung realisiert.

Als Abscheidematerial wurde KI aufgrund der hohen Ozonabscheidkapazität, der problemlosen Handhabung (Toxizität, Haltbarkeit an der Luft) und den geringen Kosten gewählt. Der Denuder hat im Vergleich zur gepackten Kartusche den Vorteil, dass mit weniger Substanz eine deutlich höhere Kapazität erhalten werden kann. Bei Bedarf wäre durch Verlängerung des Denuders eine weitere Erhöhung der Kapazität leicht zu erreichen gewesen. Ein weiterer wichtiger Vorteil ist die gut zu realisierende Beheizung (s. Kapitel 6.3.2).

### 6.3.1 Ozonabbaukapazität

Um eine sehr hohe Auswascheffizienz nahe eins bei möglichst geringer Denuderlänge zu realisieren, wurde die Länge des Denuders mit Hilfe der Gleichung von Gormley und Kennedy (SLANINA ET AL. 1992, PÖTZSCH 2001) berechnet. Detaillierte Informationen zur Auslegung und Beschichtung des Denuders befindet sich im Anhang in Kapitel 10.1. Die Kapazität des KI-Denuders wurde in einer Ozontestanlage überprüft.



**Abbildung 6-5:** Ozontestanlage. 1: UV-Lampe, 2: Flussmesser, 3: Nadelventil und Restriktion, 4: Luftbefeuchtung, 5: KI-Denuder, 6: Drei-Wege-Hahn.

Mit Hilfe der Ozontestanlage können Ozonkonzentrationen, wie sie in der Troposphäre auftreten, eingestellt werden. Bei gegebenem Fluss kann nun ermittelt werden, ob und wie lange der KI-Denuder das Ozon im Luftstrom abbauen kann.

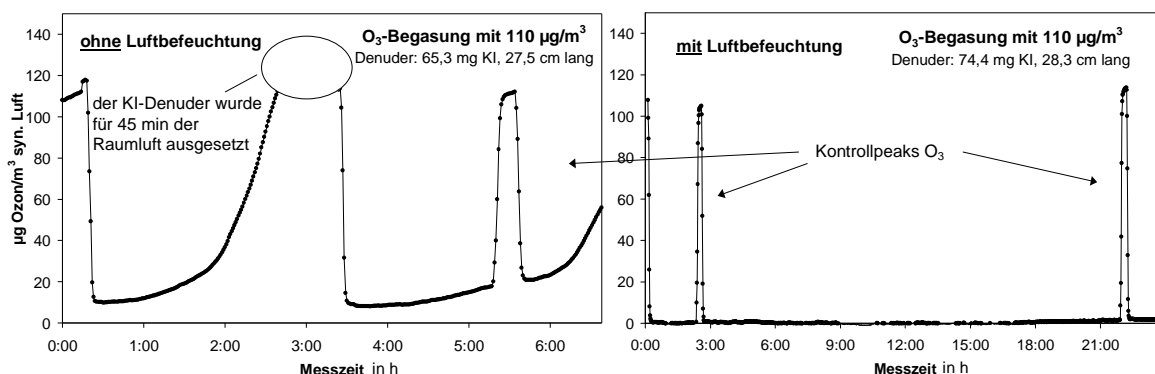
Im Folgenden wird die Funktionsweise der Ozontestanlage erläutert: Das Ozon wird durch eine Quecksilberdampfampe in synthetischer Luft hergestellt und in einem zweiten Schritt mit synthetischer Luft verdünnt. Diese Verdünnungsluft wird bei Bedarf vor der Vermischung mit der ozonhaltigen Luft durch ein Gefäß mit Wasser geleitet, um eine Befeuchtung zu erreichen. Die ozonhaltige Luft kann entweder direkt vom Ozonanalysator gemessen werden (zur Einstellung einer konstanten Ozon-Konzentration und zur Kontrolle) oder sie durchströmt zuerst den KI-Denuder und wird danach auf nicht abgebautes Ozon hin untersucht. Dabei entspricht der Volumenstrom durch den Denuder mit 500 ml/min dem Sammelfluss bei der Luftprobenahme.

Der erste Versuch wurde ohne Luftbefeuchtung durchgeführt. In Abbildung 6-6 links erkennt man, dass die Ozonkonzentration nach kurzem Abfall wieder ansteigt. Der Denuder wurde anschließend für 45 min aus der Ozontestanlage entfernt und an der Umgebungsluft



aufbewahrt. Bei einem erneuten Einbau in die Anlage sank die Ozonkonzentration wieder, um dann erneut anzusteigen.

Der zweite Versuch wurde mit befeuchteter Luft durchgeführt. Abbildung 6-6 rechts zeigt die hohe Ozonabbaukapazität des Denuders für 24 Stunden bei Anwesenheit von Feuchtigkeit.

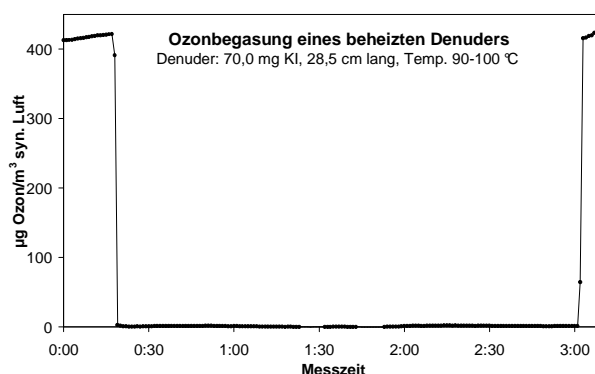


**Abbildung 6-6:** Ozonbegasung mit  $110 \mu\text{g/m}^3$  mit und ohne Luftbefeuchtung. Die Kontrollpeaks entstanden durch Umschalten des Drei-Wege-Hahns zur Kontrolle der eingestellten Ozonkonzentration.

In der Literatur werden zwei verschieden Ozonabbaureaktionen beschrieben, eine mit und eine ohne Wasser (s. Kapitel 3.3.1). Die Versuche zeigen, dass dem Ozonabbau ohne Wasser bei Atmosphärenbedingungen weniger Bedeutung zukommt.

Für den Einsatz des Denuders bei den Probenahmen muss daher eine ausreichende Luftfeuchtigkeit gewährleistet sein. Geht man davon aus, dass für die Ozonabbaureaktion die stöchiometrische Menge an Wasser ausreicht, so lässt sich die benötigte Menge für eine bestimmte Ozonkonzentration ( $240 \mu\text{g/m}^3$ ) für 24 Stunden berechnen: Die benötigte Menge an Wasser beträgt  $65 \mu\text{g}$ , das entspricht einer Konzentration von  $5 \text{ nmol Wasser/l Luft}$ . In unseren Breiten kommt das einer rel. Luftfeuchtigkeit von min. 20 % rH gleich, die immer vorhanden ist.

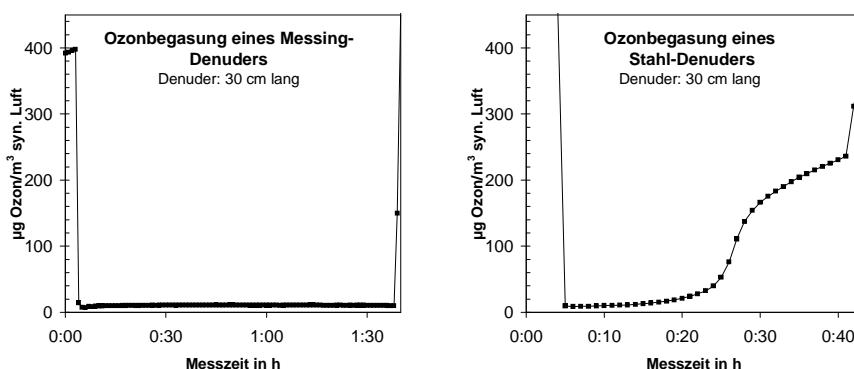
Weiterhin wurde untersucht, ob ein Beheizen des Denuders den Wassergehalt des Kaliumiodids soweit senkt, dass der Ozonabbau beeinflusst wird.



**Abbildung 6-7:** Ozonbegasung mit  $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$  bei beheiztem Denuder.

Wie in Abbildung 6-7 ersichtlich, konnte kein Nachlassen der Ozonabbaukapazität über den Zeitraum von 2,5 h beobachtet werden. Daraus konnte geschlossen werden, dass auch der Ozonabbau für 24 h unbeeinflusst bleibt, da sonst ein Kurvenverlauf wie in Abbildung 6-6 links zu erwarten gewesen wäre.

Abschließend wurden zum Vergleich mit dem KI-Denuder ein Messing- und ein VA-Stahl-Rohr auf ihre Ozonabbaukapazität untersucht.



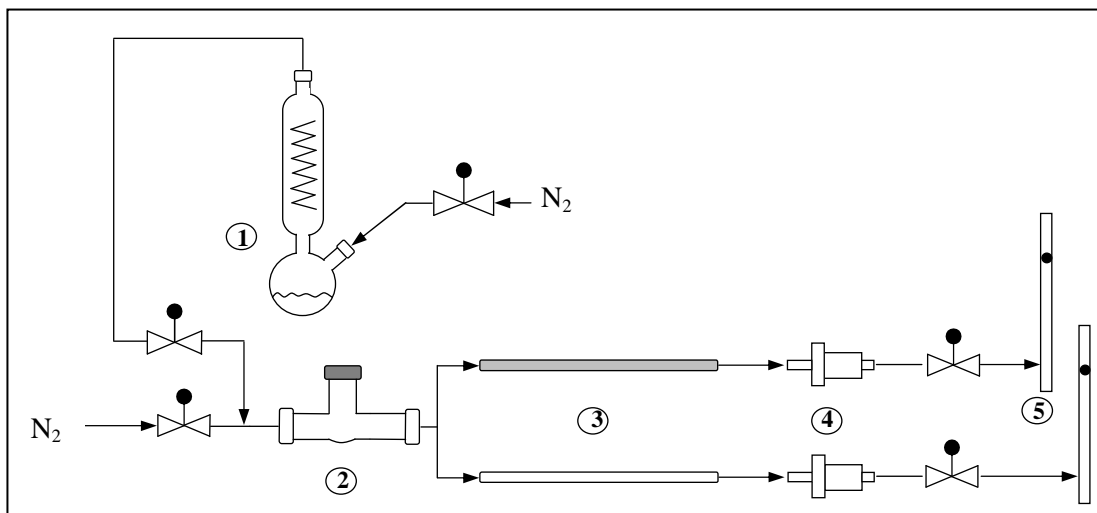
**Abbildung 6-8:** Ozonbegasung von Metalldenudern mit  $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Weder mit einem Messing- noch mit einem Stahl-Rohr konnte ein quantitativer Ozonabbau erreicht werden. Beide Denuder zeigen eine deutliche Verringerung der Ozonkonzentration auf  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Während diese beim Messing-Denuder auf dem Niveau bleibt (s. Abbildung 6-8, links), steigt sie beim Stahl-Rohr nach 10 min langsam an (s. Abbildung 6-8, rechts). Bei vergleichbarer Länge sind diese Metallrohre somit keine Alternativen zu beschichteten KI-Denudern.

### 6.3.2 Validierung der KI-Denuder

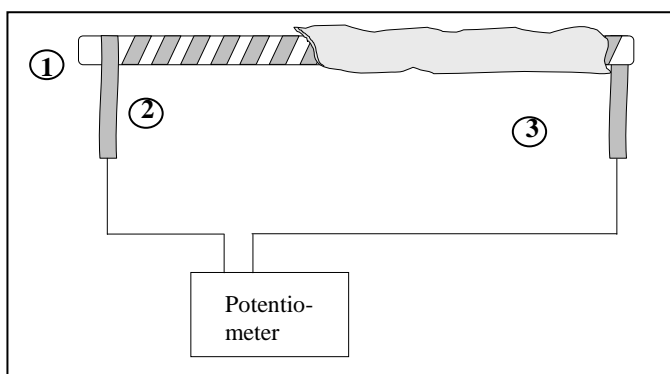
Für die Probenahmeapparatur ist von entscheidender Wichtigkeit, dass die verwendeten Materialien im Bereich vor der eigentlichen Probenahme keinerlei Adsorptionseffekte besitzen. Die KI-Denuder müssen daher vor dem Einsatz bei der Probenahme auf Adsorptionseffekte ermittelt werden.

Zur Untersuchung der Adsorptionseffekte von gasförmigen Aldehyden und Ketonen bei KI-Denudern wurde eine Apparatur (s. Abbildung 6-9) entwickelt. Durch den direkten Vergleich zwischen einem glatten Glasrohr und einem beschichteten KI-Denuder konnte die Adsorption am Kaliumiodid untersucht werden. Da Kaliumiodid stark hygroskopische Eigenschaften besitzt, legt sich um die Kristalle ein Flüssigkeitsfilm, in dem sich polare Carbonylverbindungen lösen können und somit für die Analyse nicht mehr zu Verfügung stehen.



**Abbildung 6-9:** Apparatur zur Validierung der KI-Denuder. 1: Rundkolben mit Wasser und Rückflusskühler, Heizpizl zum Erhitzen; 2: T-förmiges Glasrohr mit Vertiefung; 3: Denuder (mit und ohne KI-Beschichtung); 4: PFBHA-Kartuschen; 5: Flussmesser.

Für die Adsorptionsmessungen wurde mit Hilfe eines trockenen bzw. befeuchteten Stickstoffstroms 100 µl einer methanolische Lösung (20 µM) von ausgewählten Carbonylverbindungen (2) langsam verdampft. Das Testgas wurde geteilt und strömte jeweils durch einen beschichteten (grau) und einen unbeschichteten (farblos) Denuder (3). In den sich anschließenden Kartuschen (4) wurden die Carbonylverbindungen gesammelt. Nachgeschaltete Flussmesser (5) und Nadelventile garantierten einen übereinstimmenden Fluss (500 ml/min) durch beide Kartuschen. Nach der Begasung wurden die Kartuschen eluiert und die erhaltene Proben gaschromatographisch vermessen. Die Untersuchung der Denuder bei hohen Luftfeuchten mit dem unbeheizten KI-beschichteten Denuder war aber nicht möglich, da es zum Auskondensieren des Wassers kam, in dem sich dann die Beschichtung auflöste. Deshalb wurde die im Folgenden dargestellte Beheizung entwickelt.



**Abbildung 6-10:**

Denuder (1) umwickelt mit einem Heizband 100 W (2) und Isolierung (3) (Aluminiumfolie).

Zum Beheizen des KI-Denuders wurde ein 50 cm langes Heizband (100 W) eingesetzt, das in regelmäßigen Abständen um das Rohr gewickelt und anschließend mit Aluminiumfolie isoliert wurde. Um die Rohr-Temperaturen zu bestimmen, wurde ein Messwiderstand (Pt 100) unter der Isolierung in der Mitte des Rohrs befestigt. Die Einstellung der Spannung erfolgte am Potentiometer. Nachdem ein konstanter Widerstand erreicht war, wurden die zugehörigen Temperaturen aus einer Tabelle abgelesen (WEBER 1997).

#### Durchführung der Experimente:

- Einbau der Ozonabscheider in die Apparatur
- Einstellen der Volumenströme
- Vorlage der Standardlösung
- 15 min Begasung der Kartuschen mit dem Testgas
- Eluieren der Kartuschen und Messung

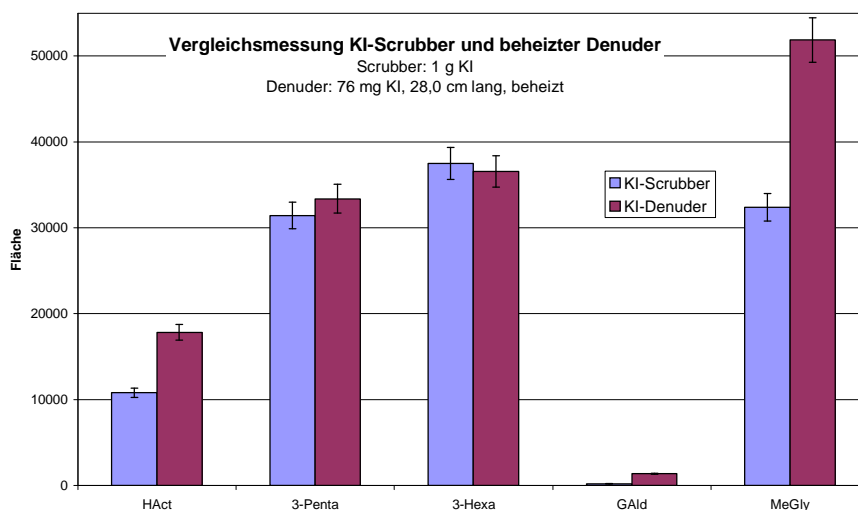
Für den Standard wurden Carbonylverbindungen mit polaren Eigenschaften ausgewählt, da gerade bei diesen mit Adsorptionseffekten zu rechnen ist: Hydroxyacetone (HAct), Glykolaldehyd (GAld), 3-Pentanone (3-Penta), 3-Hexanone (3-Hexa), Methylglyoxal (MeGly).

**Tabelle 6-2:** Versuchsreihe Validierung KI-Denuder

Versuch	Beobachtung	Ergebnis
Adsorption an trockenem KI vgl. mit Glasrohr	übereinstimmende Peakflächen, die Abweichungen sind mit 0-4 % (mit Ausnahme beim 3-Pentanone mit 14 %) gering	keine adsorptiven Eigenschaften an trockenem KI erkennbar
Adsorption an KI mit beheiztem KI-Denuder vgl. mit Glasrohr KI-Denuder zuvor 3 h bei hoher Luftfeuchtigkeit konditioniert	übereinstimmende Peakflächen für die polaren Carbonylverbindungen (GAld, HAct, MeGly)	keine adsorptiven Eigenschaften des beheizten konditionierten KI-Denuders
beheizter KI-Denuder vgl. mit unbeheiztem KI-Denuder 40 min mit trockenem Stickstoffstrom (500 ml/min) + 15 min mit dem Aldehyd/Keton-Teststandard begast (=55 min)	Verlust der langsam reagierenden Carbonylverbindungen bei warmer Probeluft	durch die Probenahme bei erhöhter Temperatur kommt es zum Abblasen des Derivatisierungsreagenzes

Die Versuche zeigen, dass keinerlei Adsorption an trockenem KI stattfindet, weder bei beheiztem noch bei unbeheiztem Denuder. Allerdings kommt es bei dem beheizten Denuder durch Anstieg der Probegastemperatur zum Verlust einiger Analyten. Diese Ergebnisse machen deutlich, dass die Probeluft bei der Beprobung der Kartuschen möglichst Raumtemperatur (20-25 °C) besitzen sollte. Verwirklicht wurde diese Forderung einmal durch ein weniger starkes Beheizen des Denuders auf 60 °C (anstatt ursprünglich favorisierten 90-100 °C) und zusätzlich durch einen ca. 30 cm langen PFA-Schlauch zwischen Denuder und PFBHA-Kartusche. Die folgende Messung ergab, dass die so bewirkte Kühlung der Probeluft ausreichte. Bei einem Vergleich der Peakflächen lagen die Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen des analytischen Systems.

Zum Abschluss wurde die Methode der Ozonabscheidung mittels KI-Scrubber mit dem entwickelten KI-Denuder verglichen. Die beide Ozonabscheider wurden nacheinander 3 h mit warmem befeuchteten Stickstoff vorbehandelt. Die Ergebnisse sind im folgenden Diagramm dargestellt:



**Abbildung 6-11:** Vergleichsmessung Ozonscrubber und KI-Denuder, dargestellt sind die Peakflächen.

Aus Abbildung 6-11 wird deutlich, dass bei Verwendung von Ozonscrubbern die Diskriminierung von polaren Carbonylverbindungen bei Probeluft mit hoher absoluter Feuchte unvermeidlich ist.

Durch das Beheizen des Denuders kann das KI nicht übermäßig Wasser aufnehmen, es treten keine Adsorptionseffekte auf.

#### **6.4 Kalibrierung und Nachweisgrenzen**

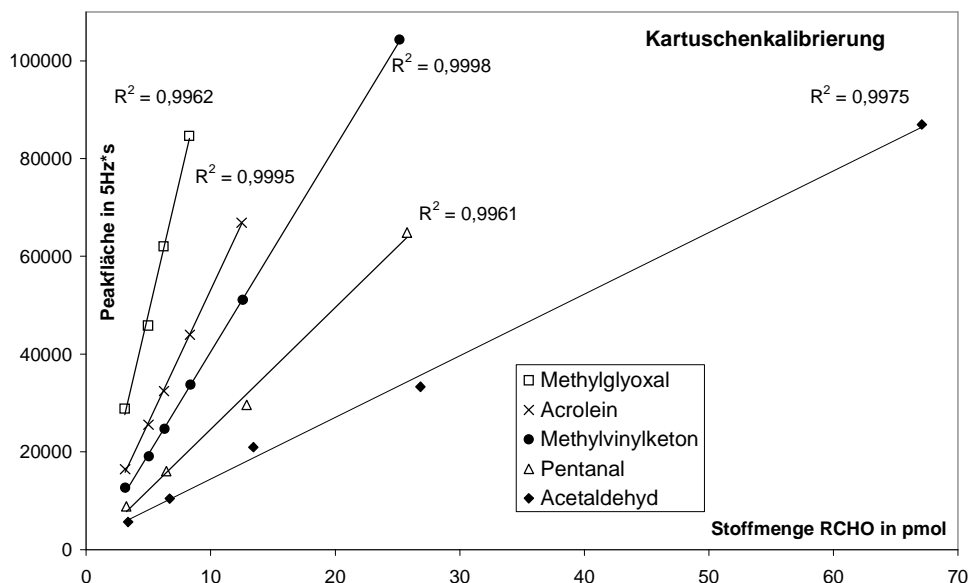
Für die Kalibrierung des Analysesystems kommen verschiedene Möglichkeiten in Betracht. Um sowohl die Probenahme als auch das Sammelsystem in die Kalibrierung mit einzubeziehen, müsste eine Gasphasenkalibrierung durchgeführt werden. Die dazu nötigen Gasphasenstandards (z. B. Prüfgasgemische, Diffusions- oder Permeationsquellen) sind größtenteils nicht kommerziell erhältlich und nur schwer selbst herzustellen. Aus diesen Gründen wurde bei der Kalibrierung nur das Sammelsystem miteinbezogen, d. h. die PFBHA-Kartuschen wurden direkt mit flüssigen Carbonylkomponenten-Standards versetzt und anschließend wie eine Realprobe aufgearbeitet und vermessen. Dabei wurde prinzipiell wie folgt vorgegangen (SCHLOMSKI 2000):

- Auswiegen der mit PFBHA belegten Kartuschen.
- Injektion des Carbonylkomponentenstandards (100 µl) in verschiedenen Konzentrationen direkt auf das Kartuschenbett.
- Injektion von Methanol (100 µl) zum Spülen des Kartuscheneingangs und Verteilung des Standards in der Kartusche.
- Reaktionsphase (15 min, 70 °C) nach Verschließen der Kartusche.
- Kartuschentrocknung mit Stickstoff und Kontrolle des Endgewichts (= Anfangsgewicht).
- Elution und Analyse.

Das Methanol wurde vor der Verwendung zwei Reinigungsdestillationen (s. Verfahrenshinweise Kapitel 5.2.2) unterworfen. Messungen zeigten, dass einige Carbonylverbindungen (in erster Linie Methylethylketon) im nicht destillierten Methanol enthalten waren und sich durch dessen Verwendung die Blindwerte der entsprechenden Analyten erhöhten.

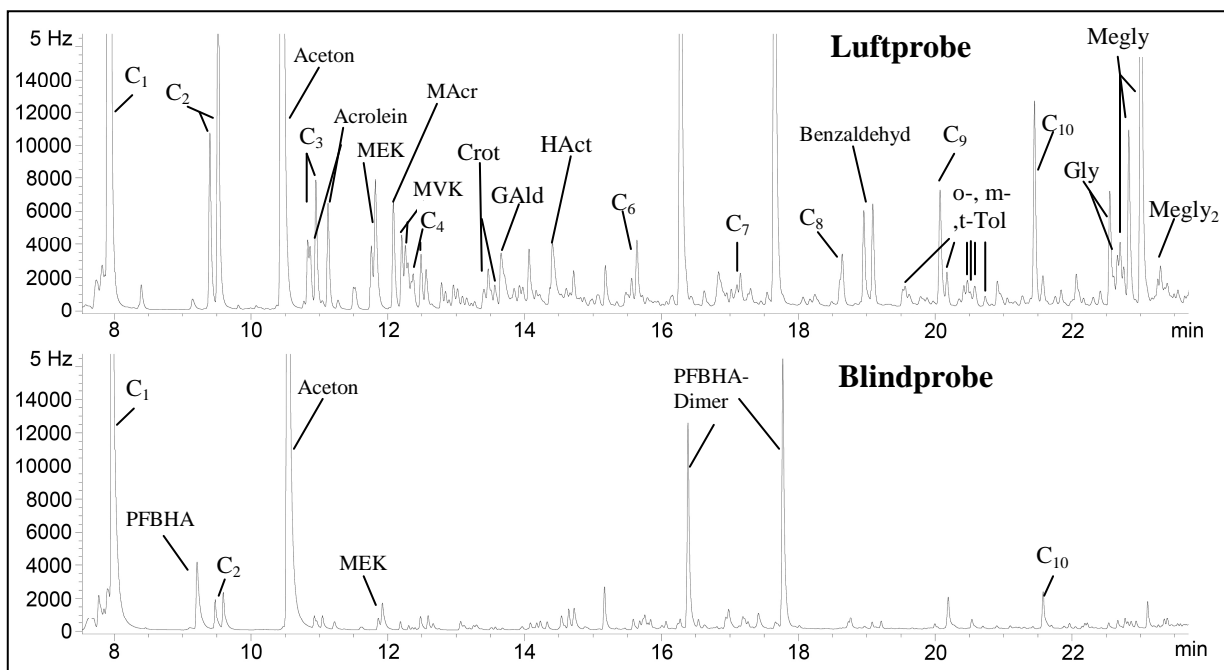
Da die Detektorempfindlichkeit der Carbonylgruppen sehr unterschiedlich ist (s. Abbildung 6-12), wurden mindestens vier Verdünnungsstufen zwischen 1,25 und 25 µM hergestellt. Hydroxyacetone und Glykolaldehyd konnten auf der Kartusche nicht zur Reaktion gebracht werden. Die Kalibrierung dieser beiden Komponenten erfolgte deshalb in der wässrigen Phase (Flüssigkalibrierung).

Insgesamt wurden 28 Carbonylverbindungen in die Kalibrierung miteinbezogen. Tabelle 6-3 zeigt die kalibrierten Analyten mit ihren Regressionskoeffizienten.



**Abbildung 6-12:** Beispielsubstanzen für Kartuschenkalibrierung mit Regressionsgeraden und -koeffizienten.

Für die Ermittlung der Nachweisgrenzen ist bei dieser Art von Probenahme und Analyse, wie häufig bei der Analyse im Pikomol-Bereich, die Bestimmung der Blindwerte wichtig. Da Aldehyde und Ketone ubiquitär vorkommen und z. B. auch im Labor zum Reinigen verwendet werden, ist eine gewisse Belastung der Umgebungsluft und auch der für die Belegung der Kartusche verwendeten Chemikalien nicht auszuschließen. Dies führt dazu, dass auch unbeprobte Kartuschen eine Reihe von Carbonylverbindungen enthalten. Ein Vergleich zwischen unbeprobter und beprobter Kartusche zeigt die folgende Abbildung 6-13.



**Abbildung 6-13:** Vergleich einer Luftprobe vom 6.8.03 von 10-11 Uhr an der HLUg-Station (oben) und einer Blindprobe (unten). (Aus Platzgründen wurden nicht alle quantifizieren Peaks beschriftet.)

Das Diagramm der Blindprobe zeigt eine Verunreinigung der Probe u. a. mit Formaldehyd ( $C_1$ ), Acetaldehyd ( $C_2$ ), Aceton, Methylethylketon (MEK), Butanal ( $C_4$ ) und Dekanal ( $C_{10}$ ). Die Blindwertbelastung ist für diese PFBHA/Methanol-Charge typisch und kann bei einer anderen Charge schon deutlich davon Abweichen, weshalb für jede PFBHA/Methanol-Charge eine neue Blindwertbestimmung nötig ist. Formaldehyd und Aceton wurden aufgrund des besonders hohen Vorkommens in der Blindprobe in keiner Probe bestimmt, die anderen Analyten in Abhängigkeit von der jeweiligen Höhe und Reproduzierbarkeit der Blindwerte. Die beiden relativ hohen Peaks zwischen 16 und 18 Minuten stellen ein PFBHA-Dimer  $C_6F_5-CH=N-O-CH_2-C_6F_5$  (GLAZE W. ET AL. 1989) dar, dass sich auf der Kartusche bei der Belegung bildet. Außer eines gewissen Reagenzverbrauchs stellen diese beiden Isomerenpeaks keinerlei Störung dar.

Bei den übrigen Analyten sind weniger große Störungen durch Blindwerte erkennbar. Die Substanzen sind problemlos quantifizierbar, die Störsignale limitieren das Verfahren aber bezüglich der Nachweisempfindlichkeit (s.u.).

Die Nachweisgrenzen für die Carbonylverbindungen werden durch die Höhe der Blindwerte und die Veränderung der Blindwertkonzentration auf den PFBHA-Kartuschen bestimmt. Die Nachweisgrenze errechnet sich aus der Standardabweichung von mindestens sechs Blindwertbestimmungen unter Wiederholbedingungen.

Die Nachweisgrenze ( $c_{NWG}$ ) ergibt sich (FUNK ET AL. 1992) aus der Summe des Mittelwerts  $\overline{c_B}$ , der bestimmten Blindwertkonzentrationen und den statistischen Unsicherheiten der Blindwertverteilung und der Analysenwertverteilung (s. Gl. 6-1).

$$c_{NWG} = \overline{c_B} + 2 \cdot t(95\%; f) \cdot \sigma_B \quad \text{Gl. 6-1}$$

mit:

$t$ -Faktor (95%;  $f=5$ ): 2,571

$t$      Studentscher t-Faktor

$\sigma$     Standardabweichung

$f$      Freiheitsgrad

Die wiedergegebenen Nachweisgrenzen in Tabelle 6-3 wurden bereits um den Mittelwert  $\overline{c_B}$  korrigiert. Die bei Atmosphärenmessung gewonnenen Messwerte wurden um den einfachen Blindwert korrigiert. In einigen Fällen lagen die Messdaten bei den Analyten mit hohen Blindwerten unterhalb der Nachweisgrenze. Da sich die Werte aber trotzdem sinnvoll in den Kurvenverlauf einfügten, wurden sie nicht herausgenommen.



**Tabelle 6-3:** Kartuschenkalibrierung der Analyten mit Regressionskoeffizienten und Nachweisgrenzen bezogen auf die Kalibrierung vom Juni 2003.

Komponente	Regressions- koeffizient	Nachweis- grenze in ppt	Komponente	Regressions- koeffizient	Nachweis- grenze in ppt
Acetaldehyd	0,9975	350	Methylglyoxal	0,9962	21
Propanal	0,9999	53	Biacetyl	0,9975	9
Butanal	0,9997	100	Glykolaldehyd	0,9997	11
Pentanal	0,9961	43	Hydroxyaceton	0,9989	15
Hexanal	0,9984	71	Acrolein	0,9995	14
Heptanal	0,9998	62	Methacrolein	0,9997	17
Octanal	0,9990	118	Methylvinylketon	0,9998	6
Nonanal	0,9938	270	Crotonaldehyd	0,9986	20
Benzaldehyd	0,9999	24	Blätteraldehyd	0,9996	5
o-Tolylaldehyd	0,9983	13	Isobutanal	0,9994	134
m-Tolylaldehyd	0,9976	11	2-Pentanon	0,9998	80
p-Tolylaldehyd	0,9993	10	3-Pentanon	0,9995	14
Xylolaldehyd	n.k.	22	3-Hexanon	0,9999	33
Glyoxal	0,9994	13	MEK	0,9995	450

n.k.: nicht kalibriert

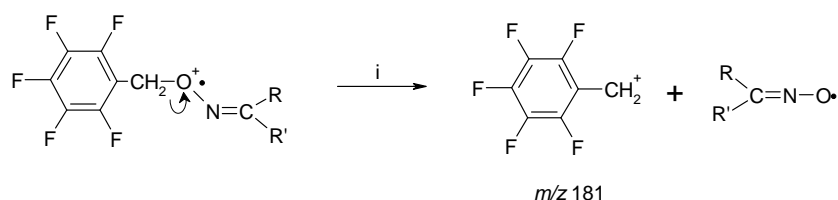
### 6.5 GC/MS-Messungen der derivatisierten Aldehyde und Ketone

Massenspektrometer haben als Detektoren in der Analytik beträchtliche Vorteile gegenüber anderen Detektoren. Zum einen können die Analyten über die Retentionszeit hinaus anhand ihrer Massenspektren identifiziert werden. Zum anderen können auch unbekannte Peaks anhand ihrer Spektren identifiziert werden. Für eine vollständige Bestandsaufnahme aller Carbonylverbindungen in der Atmosphäre ist der zweite Vorteil die Voraussetzung.

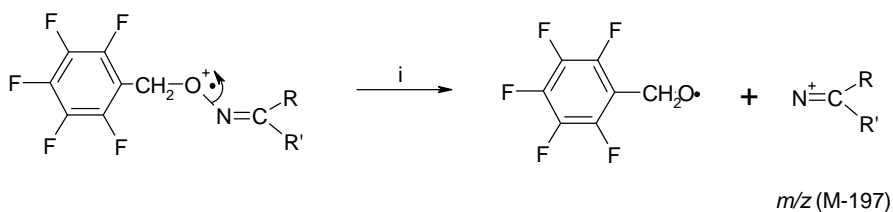
Der qualitative Nachweis von nicht im Standard enthaltenen Carbonylverbindungen bringt allerdings folgende Probleme mit sich: Aufgrund der vorhandenen Ionisierungstechnik (EI, Elektronenionisation) kann, bei der Mehrheit der Realproben-Spektren, das sogenannte Molekülion ( $M^+$ ) nicht eindeutig zugewiesen werden. Als Folge davon fehlt häufig die Information über die Molekülmasse, eine Bestimmung der Elementarzusammensetzung ist somit nicht möglich. Weitere Hilfstechniken, wie die Tandem-Massenspektrometrie (MS/MS) waren ebenfalls nicht verfügbar. Um trotzdem nicht im Standard enthaltene Carbonylverbindungen identifizieren zu können, wurden die vorliegenden Carbonyl-Standards im GC-MS vermessen und die Fragmentierungsschemata dieser Standard-PFBHA-Derivate für die Identifizierung unbekannter Luftbestandteile herangezogen. Beim Vergleich der Fragmentierungsschemata der verschiedenen funktionellen Gruppen, wurden innerhalb der Gruppen Gemeinsamkeiten in Form gleicher Fragmente gefunden. Diese geben wertvolle Hinweise bei der Aufklärung unbekannter Strukturen.

#### 6.5.1 Analyse der Massenspektren aus Kalibrierstandards

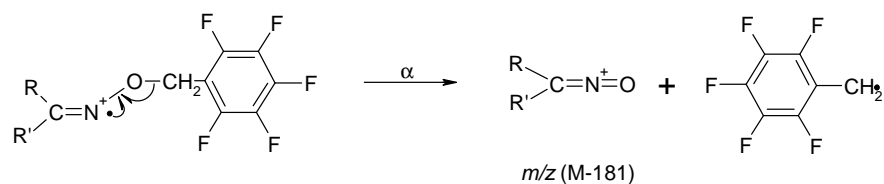
Bei allen Spektren der mit PFBHA derivatisierten Aldehyde und Ketone tritt als Basispeak  $m/z$  181 auf. Das Fragment-Ion ist das Ergebnis einer ladungsinduzierten Spaltung (i) des PFBHA-Derivates:



Wandert das Elektronenpaar auf die andere Seite des Sauerstoffs, dann entsteht ein Fragment-Ion mit  $m/z$   $(M-197)^+$ . Es entsteht aber nur, wenn es durch die Reste R und R' stabilisiert werden kann.



Meistens ist im Spektrum auch das Fragment  $m/z$   $(M-181)^+$  zu finden. Es entsteht durch eine  $\alpha$ -Spaltung des Molekülions. Die Intensität des Fragments  $m/z$   $(M-181)^+$  liegt im allgemeinen zwischen 0 und 30 %.



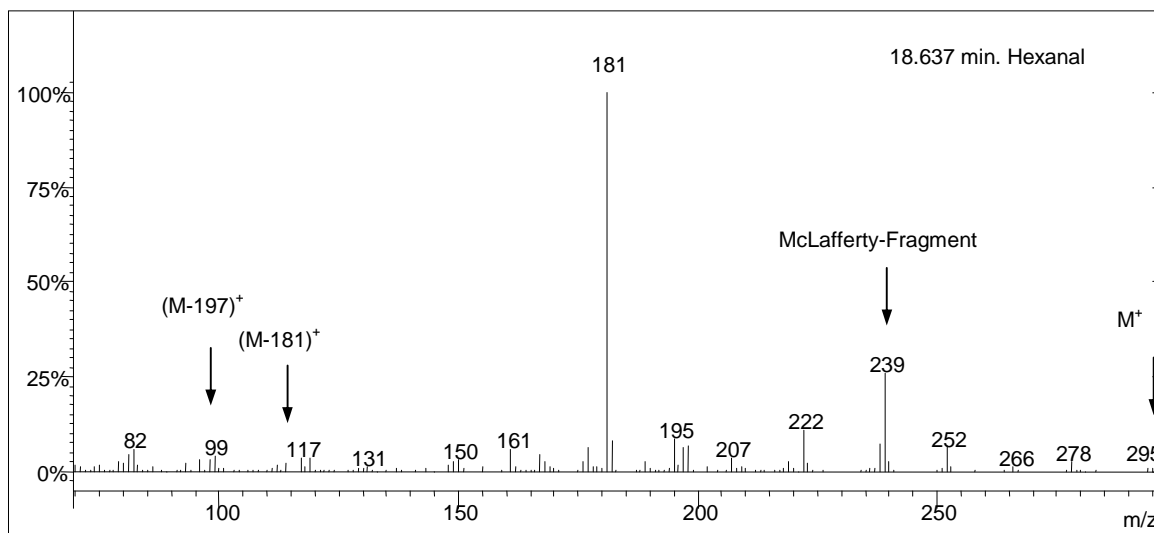
Die Fragmente  $m/z$   $(M-197)^+$  und  $m/z$   $(M-181)^+$  können, wenn vorhanden, neben dem Molekülionenpeak zur Bestimmung der Molmasse und damit zur Identifizierung herangezogen werden. Analysiert man die Spektren der Standard-Substanzen mit gleichen funktionellen Gruppen, so lassen sich bei den Fragmentierungen für jede Gruppe einige Charakteristika erkennen, die in folgender Tabelle zusammengefasst sind:

**Tabelle 6-4:** Gruppenanalyse Fragmentierung.

RCHO-Gruppe	Molekülpeak	Charakteristische Fragmente	Charakteristische Abspaltungen von $M^+$
n-Aldehyde	gering: 1 %	bei $n \geq C_4$ McLafferty-Umlagerung: $m/z$ 239, (20-30 %), zunehmend mit $M_R$ $\sigma$ -Spaltung der C-Kette: $m/z$ 41, 55, 69, etc.	$m/z$ (M-181): 2-10 %
aromat. Aldehyde/ Ketone	ausgeprägt: 15-25 %	Aromatenmuster mit $m/z$ 91, 77, 65, 51	Abspaltung von Neutralteilchen: $m/z$ (M-OH), $m/z$ (M-NO) Abspaltung vom Carbonylwasserstoffatom: $m/z$ (M-1)
Dicarbonylverbindungen	gut sichtbar: 4-16 %		$m/z$ (M-197): 8-12%, zunehmend in der Reihe Gly > MeGly > Me <sub>2</sub> Gly
ungesättigte Aldehyde/ Ketone	gut sichtbar: 4-8 %	$m/z$ 250 bei 2-Alkenalderivaten (z. B. Crotonaldehyd)	
i-Aldehyde	abhängig von der Stabilität der Kationen: 0-15 %	McLafferty-Umlagerung: $m/z$ 253 (2-Methylaldehyd-Derivate) plus $m/z$ 72 $m/z$ 267 (2-Ethylaldehyd-Derivate) $m/z$ 239 (3-, 4-, 5-, etc Alkylaldehyd-Derivate)	$\sigma$ -Spaltung mit $m/z$ (M-CH <sub>3</sub> ) bei Methylaldehyd-Derivaten (5-20 %)
Ketone	Häufigkeit des Molekülpeaks nimmt ab ( $C_6K(3) > C_6K(2) > C_6$ )	McLafferty-Umlagerung: $m/z$ 253 (2-Ketoderivate) plus $m/z$ 72, $m/z$ 267 (3-Ketoderivate)	C<5: Abspaltung von Neutralteilchen: $m/z$ (M-OH), $m/z$ (M-NO), $m/z$ (M-181): 5-40 %

Die Gruppenanalyse erleichtert die Identifizierung unbekannter Analyten. So konnten für jede der untersuchten funktionellen Gruppen immer wieder auftretende Fragmente oder spezifische Abspaltungen ermittelt werden. Mit den so erhaltenen Informationen kann unbekannten Peaks im Chromatogramm, die im Spektrum das Fragment  $m/z$  181 als Basispeak enthalten, selbst bei nicht eindeutig zugewiesener Molekülmasse, eine funktionelle Gruppe zugeordnet werden.

Abbildung 6-14 zeigt das Massenspektrum der Hexanal-PFBHA-Derivats. Wie bei den meisten PFBHA-Derivaten liegt das Fragment  $m/z$  181 bei 100 %. Das zweithäufigste Fragment liegt bei  $m/z$  239. Es entsteht durch eine McLafferty-Umlagerung (s. Tabelle 6-4). Die oben beschriebenen Fragmente  $M^+$ ,  $(M-197)^+$  und  $(M-181)^+$  haben dagegen nur eine rel. Häufigkeit von 2-3 %. Eine Identifizierung aufgrund dieser Fragmente wäre in diesem Fall durch die geringe Intensität nicht möglich.



**Abbildung 6-14:** Massenspektrum des PFBHA-Derivats von Hexanal. Mit Pfeilen markiert sind die oben beschriebenen Fragmente  $M-197 = 98 \text{ m/z}$  (3 %),  $M-181 = 114 \text{ m/z}$  (2 %) und  $M^+ = 295 \text{ m/z}$  (1 %). Mit 25 % relativer Häufigkeit gut zu erkennen ist das McLafferty-Fragment  $239 \text{ m/z}$ .

### 6.5.2 Identifizierung unbekannter Analyten

Bei der Auswertung von GC-MS-Chromatogrammen können unterschiedliche Chromatogrammdarstellungen angezeigt werden: Im „all ion“-Chromatogramm (hier wird die Summe aller detektierter Ionen dargestellt) sind eine Reihe unbekannter Peaks zu sehen. Viele gehören nicht zu den Carbonylverbindungen. Lässt man sich dagegen im „single-ion“-Chromatogramm nur den carbonylspezifischen Basispeak ( $m/z$  181, s. Kapitel 6.5.1) anzeigen, kann man davon ausgehen, dass die dargestellten Peaks fast ausschließlich Aldehyde und Ketone darstellen. Die Mehrheit der unbekannten Peaks ist aber im allgemeinen von geringer Intensität und die Massenspektren für eine Identifizierung daher oft nicht ausreichend.

Um aussagekräftige Massenspektren zu erhalten, war folglich eine Aufkonzentrierung der Hexan-Eluate der beprobten PFBHA-Kartuschen notwendig. Dazu wurden sechs vereinigte Kartuscheneluate in einem 5 ml Spitzbodengefäß im sanften Stickstoffstrom eingengt. Der Eindampfvorgang dauerte 2-4 h.

Es wurden drei verschiedene Realproben analysiert:

1. Luftprobenahme Citytunnel, Darmstadt (12.12.02), 6 Kartuschenproben.
2. Luftprobenahme Hängelstraße (HLUG), Darmstadt (06.08.03), 6 Kartuschenproben.
3. Luftprobenahme Wald, Neunkircher Höhe (21.08.03), 6 Kartuschenproben.

Die bei der Vermessung der Realproben aufgetretenen unbekannten Peaks, die das Fragment-Ion  $m/z$  181 aufwiesen, wurden in einer Tabelle erfasst. In den meisten Fällen war es nicht möglich, die Substanzen exakt zu identifizieren. Oft konnte anhand der Fragmente nur die funktionellen Gruppen bestimmt werden. Folgende Tabelle enthält die Retentionszeit des „neuen“ Analyten, die vermutete Substanz oder nur dessen funktionelle Gruppe, den Molekülpeak und eine Angabe in welchen Realproben die Peaks gefunden wurde. Bei der Angabe von zwei Retentionszeiten konnten die bei unsymmetrischen Carbonylverbindungen immer auftretende Diastereomere des PFBHA-Derivats einander zugeordnet werden. Es wurden nur solche Peaks aufgelistet, bei denen wenigstens eine funktionelle Gruppe identifiziert werden konnte. Die vollständige Tabelle unbekannter/neu identifizierter Peaks findet sich im Anhang zusammen mit den wichtigsten Fragmenten (s. Kapitel 10.3).

**Tabelle 6-5:** Neu identifizierte Carbonylverbindungen.

Retentionszeit(en)	Substanz oder funktionelle Gruppe	$M^+$	Tunnel	HLUG	Wald
14,342;14,424	C <sub>5</sub> -Isomer, ungesättigt	279	--	X	(X)
14,796	2-Methylbutanal	281	X	X	XX
14,862	C <sub>5</sub> -Isomer, ungesättigt	279	X	(X)	X
15,074; 15,268	3-Methylbutanal	281	X	X	XX
15,364	Cyclopentanon	279	X	(X)	(X)
15,479	C <sub>4</sub> -Isomer, ungesättigt	265	X	(X)	--
15,755; 15,933	C <sub>6</sub> -Isomer, 2-Keton	295	X	X	X
15,982	2-ungesättigtes Isomer	n.i.	X	X	X
16,564	C <sub>6</sub> -Isomer, verzweigt	295	X	X	X
16,674	2-Methylpentanon	295	X	X	X
17,291	2-Keton	n.i.	--	X	X
17,372	C <sub>6</sub> -Isomer, ungesättigt	293	X	(X)	--
17,663	C <sub>6</sub> -Isomer, verzweigt	295	X	X	(X)
17,794	verzweigtes Isomer	n.i.	X	--	--
17,809	2-ungesättigtes Isomer	n.i.	--	X	X
17,842;18,068	2-ungesättigtes Isomer	n.i.	X	X	X
17,986	2-Keton	n.i.	--	X	X

Retentionszeit(en)	Substanz oder funktionelle Gruppe	M <sup>+</sup>	Tunnel	HLUG	Wald
18,018	C <sub>6</sub> -Isomer, 2-Keton	295	X	(X)	(X)
18,179	C <sub>5</sub> -Isomer, ungesättigt	279	X	X	X
18,341	C <sub>7</sub> -Isomer, 2-Keton	309	X	X	X
18,569 (BW)	C <sub>5</sub> -Isomer, ungesättigt	279	X	(X)	(X)
18,974	C <sub>7</sub> -Isomer, 2-Keton	309	X	X	(X)
19,279	2-Keton	n.i.	X	--	--
19,295	2-Keton	n.i.	X	(X)	(X)
19,329;19,850	2-Cyclohexanon	291	X	X	(X)
20,291	Cyclohexanon	293	X	X	X
20,424	C <sub>6</sub> -Isomer, 3-Keton	295	X	X	X
20,652	verzweigtes Isomer	295	--	X	X
21,09; 21,458	C <sub>8</sub> -Isomer, 2-Keton	323	X	X	X
21,747	2-Keton	n.i.	--	X	X
22,208	C <sub>7</sub> -Isomer, verzweigt	309	--	X	X
22,256	C <sub>7</sub> -Isomer, 2-ungesättigt	307	--	X	(X)
22,398	C <sub>8</sub> -Isomer, 2-ungesättigt	321	X	X	X
22,558	C <sub>7</sub> -Isomer, 2-ungesättigt	307	X	X	(X)
24,152	C <sub>8</sub> -Isomer, ungesättigt	321	X	X	--
24,36	verzweigtes Isomer	n.i.	--	X	X
24,504	ungesättigtes Isomer	n.i.	(X)	X	X
24,742	ungesättigtes Isomer	n.i.	(X)	X	X
26,633; 26,931; 27,467; 27,625; 27,781; 28,082; 28,226; 28,597	unterschiedliche Xylolaldehyd-Isomere	330	X	X	--
26,821	ungesättigtes Isomer	n.i.	--	X	X
30,537	Dicarbonyl-Isomer	490	X	X	X
30,758	ungesättigtes Isomer	n.i.	--	X	(X)
31,033	C <sub>12</sub> -Aldehyd	n.i.	(X)	X	X
31,117; 31,246; 31,407; 31,792 (BW)	Dicarbonyl-Isomere	504	X	X	X
32,158; 32,095; 32,285; 32,489 (BW)	Dicarbonyl-Isomere	n.i.	X	X	X
32,871	C <sub>13</sub> -Aldehyd	n.i.	--	X	X
34,373	ungesättigtes Isomer	n.i.	X	--	--
37,500 (BW)	C <sub>14</sub> -Aldehyd	n.i.	--	X	X
XX	in deutlichen Mengen identifiziert	--	nicht gefunden		
X	identifiziert	n.i.	Molekülmasse konnte nicht identifiziert werden		
(X)	nur in Spuren vorhanden	(BW)	Blindwert vorhanden		

Von über 80 unbekannten Peaks im „single-ion“-Chromatogramm konnten rund 50 Peaks eine Substanz oder mindestens eine funktionelle Gruppe zugeordnet werden. Das Auftreten der einzelnen Substanzen an den verschiedenen Orten bestätigt in vielen Fällen die

zugeordnete funktionelle Gruppe. So wurden z. B. ungesättigten Verbindungen eher im Tunnel gefunden. Das ist schlüssig, da auch die meisten ungesättigten Standard-PFBHA-Derivate im Tunnel nachgewiesen werden konnten.

Bei vielen Analyten ist die Identifizierung noch nicht abgeschlossen oder unsicher. Durch deren geringe Konzentration liefern die Massenspektren zu wenig Detailinformationen. Auch kommt es bei dieser hohen Anzahl (weit über 100) von Analyten in vielen Fällen zu Überlagerungen. Das führt dazu, dass eine exakte Zuordnung der spezifischen Peaks schwierig durchzuführen ist. Eine Möglichkeit, die Identifizierung zu bestätigen und weitere Analyten zu identifizieren, könnte durch aufspiken entsprechender Referenzsubstanzen erfolgen.

Ein Vergleich mit der Literatur zeigt, dass es auch mit speziellen Auswertetechniken nicht immer möglich ist, die unbekannten Komponenten genau zu identifizieren (Strukturformel) (KEAN ET AL. 2001).

## 7 Ergebnisse der atmosphärenchemischen Messungen

Im Folgenden werden die Ergebnisse einer Vielzahl von Daten präsentiert. In den meisten Fällen wird nicht der gesamte Datensatz gezeigt, sondern nur einzelne Analyten oder Tendenzen. Der vollständige Datensatz befindet sich jeweils im Anhang. Erörtert werden in den folgenden Unterkapiteln:

- ◆ Messreihen mit dem Schwerpunkt auf dem Vergleich sehr unterschiedlicher Messorte (s. Kapitel 7.1)
- ◆ drei Tagesprofile, aufgenommen an der TU-Lichtwiese (s. Kapitel 7.2)
- ◆ zwei Feldmessungen außerhalb von Darmstadt (Kleiner Feldberg i. Ts. und Zittau) (s. Kapitel 7.3 und 7.4)
- ◆ der Versuch einer quantitativen Bestimmung des biogenen Anteils (s. Kapitel 7.5)
- ◆ qualitative Abschätzungen des biogenen Anteils (s. Kapitel 7.6)
- ◆ Feldmesskampagne FEBUKO im Thüringer Wald (s. Kapitel 7.7)

### 7.1 Messungen nahe verschiedener Quellen

In den folgenden Unterkapiteln werden drei Feldexperimente vorgestellt, bei denen jeweils eine Quelle stark dominiert: 1. Messung im Tunnel, hier überwiegen primäre anthropogene Carbonylverbindungen; 2. Messung an einer stark befahrenen Straße in der Stadt, hier herrschen sekundäre anthropogene Verbindungen vor; 3. Messung im Wald, vorrangig werden hier primäre und sekundäre biogene Verbindungen gemessen. Die Analytspektren dieser Quellen und ihre relativen Verteilungen sollen erfasst, Leitsubstanzen, das sind Analyten deren Quelle eindeutig zugeordnet werden kann, identifiziert und Verhältnisse berechnet werden. Den Abschluss bildet eine vergleichende Betrachtung dieser drei sehr spezifischen Messungen.

In den Kapiteln 7.2 bis 7.4 werden diese Daten bei der Analyse von Tagesprofilen dazu dienen, die gemessenen Konzentrationen auf bestimmte Quellen zurückzuführen und Anteile zu bestimmen.

#### 7.1.1 Emissionsmessungen DA-Citytunnel

Die Emissionsmessung im Darmstädter Citytunnel fand am Donnerstag, den 12. Dezember 2002, zwischen 10:30 und 14:00 Uhr statt. In erster Linie wurden hier primäre anthropogene Carbonylverbindungen erwartet. Es wurden insgesamt 5 Proben (Sammeldauer jeweils 60 min) genommen. Die im Tunnel ermittelten Ozonkonzentrationen betrugen im Mittel 2 ppb, die CO-Konzentrationen 9,3 ppm. Folgende Tabelle gibt die Mittelwerte der halbstündlichen meteorologischen Messwerte und Spurenstoffkonzentrationen vom 12.12.02 zwischen 10:00



und 14:00 Uhr wieder. Diese Daten wurden vom Hessischen Landesamt für Umwelt und Geologie (HLUG) zur Verfügung gestellt.

**Tabelle 7-1:** Gemittelte Messwerte der HLUG-Stationen vom 12.12.02.

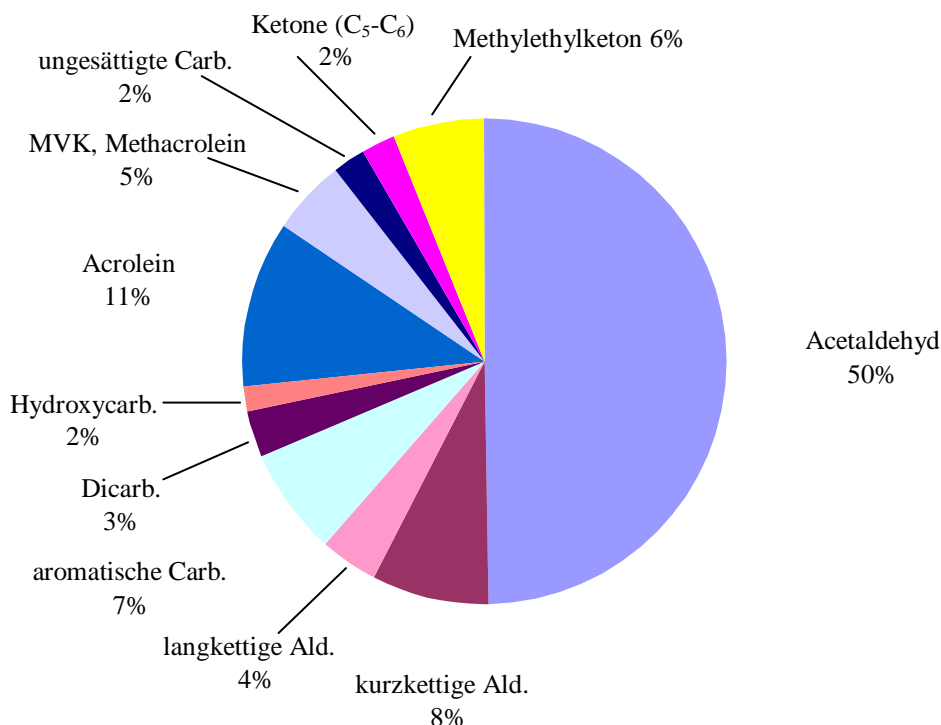
Messwerte HLUG Station Woog		Konzentrationen der HLUG Station Hügelstraße	
Temperatur [°C]	-3,5	Kohlenmonoxid (CO) [ppm]	2,0
Luftfeuchtigkeit [%]	73	Benzol [ppb]	2,1
Ozon [ppb]	6,2	m-/p-Xylol [ppb]	2,9
Windgeschwindigkeit [m/s]	1,3	Toluol [ppb]	4,6

Der 12. Dezember 2002 war ein kalter bedeckter Tag mit geringer Strahlung, geringer Windgeschwindigkeit und sehr geringen Ozonwerten. Bei diesen Rahmenbedingungen besitzt die Atmosphäre eine geringe oxidative Aktivität. Zugleich war der Luftaustausch im Tunnel durch die niedrigen Windgeschwindigkeiten sehr gering. Dies wird durch die sehr hohe CO-Konzentration im Tunnel (9,3 ppm), im Vergleich zur CO-Konzentration an der 250 m entfernten Messstation Hügelstraße (2,0 ppm), bestätigt. Die meteorologischen Bedingungen haben zur Folge, dass nur wenig störende Verbindungen (wie z. B. Ozon) von außen in den Tunnel eingebracht wurden. Deshalb wurden die gemessenen Carbonyl-Tunnelkonzentrationen nicht unter Zuhilfenahme der Carbonyl-Außenluftkonzentrationen korrigiert.

Folgendes Diagramm (**Abbildung 7-1**) zeigt die relative Verteilung der mittleren Konzentrationen der Aldehyde und Ketone im Citytunnel vom 12.12.02 zwischen 10:00 und 14:00 Uhr. Aufgrund der Übersichtlichkeit wurden die meisten Carbonylverbindungen in Gruppen eingeteilt. Acetaldehyd, Acrolein, Methylethylketon, MVK und Methacrolein werden gesondert betrachtet und fallen somit nicht unter die Gruppeneinteilung.

**Tabelle 7-2:** Gruppeneinteilung der gemessenen Carbonylverbindungen.

Gruppenname	Carbonylverbindungen
kurzkettige Aldehyde	Propanal, Butanal, Pentanal, Isobutanal
langkettige Aldehyde	Hexanal, Heptanal, Octanal, Nonanal
aromatische Carbonylverbindungen	Benzaldehyd, o-Tolylaldehyd, m-Tolylaldehyd, p-Tolylaldehyd, Xylolaldehyd
Dicarbonylverbindungen	Glyoxal, Methylglyoxal, Biacetyl
Hydroxycarbonylverbindungen	Glykolaldehyd, Hydroxyaceton
ungesättigte Carbonylverbindungen	Crotonaldehyd, 6-MHO, Blätteraldehyd
Ketone (C5-C6)	2-Pentanon, 3-Pentanon, 2-Hexanon, 3-Hexanon



**Abbildung 7-1:** Relative Verteilung der mittleren Konzentrationen der Carbonylverbindungen im Citytunnel, Darmstadt, 12.12.02, 10-14 Uhr.

Die im Citytunnel gemessenen Verbindungen geben einen Überblick darüber, welche Carbonyle vom Kraftfahrzeugverkehr primär emittiert werden.

Die Gesamtkonzentration der im Citytunnel gemessenen Carbonylverbindungen betrug 8,3 ppbV. Auffällig hierbei ist der hohe Anteil an Acetaldehyd (50 %). Die Emission der kurzkettigen und der langkettigen Aldehyde ist demgegenüber mit 8 % bzw. 4 % relativ gering. Weiterhin wurden hohe Konzentrationen an Acrolein (11 %) und den aromatischen Carbonylverbindungen (7 %) gefunden. Auch Methacrolein und Methylvinylketon, die lange rein biogenen Quellen zugeordnet wurden, bilden mit 5 % einen nicht unerheblichen Anteil. Dicarbonyl- und Hydroxycarbonylverbindungen (sekundär gebildete Verbindungen), machen dagegen einen geringen Anteil aus.

Als Leitsubstanzen für primäre anthropogene Einflüsse eignen sich aufgrund ihrer hohen gemessenen Konzentrationen Acrolein und die aromatischen Carbonylverbindungen. Acetaldehyd, dass zwar auch in hohen Mengen gemessen wurde, kommt als Leitsubstanz nicht in Frage, da es in der Atmosphäre vielfältige Entstehungsquellen hat.

Die Werte für die mittleren Konzentrationen der einzelnen Verbindungen befinden sich, genauso wie ein Chromatogramm der Tunnelmessung, im Anhang (s. Kapitel 10.4).

### 7.1.2 Feldmessungen an der HLUG Messstation Hügelstraße

Bei der Stadtmessung, die am Mittwoch, den 06. August 2003, in der Darmstädter Innenstadt durchgeführt wurde, sollten hauptsächlich sekundäre anthropogene Carbonylverbindungen identifiziert werden. Gemessen wurde in der Hügelstraße an der Messstation der HLUG. Die Probenahme fand zwischen 09:50 und 15:50 Uhr statt. Es wurden insgesamt 6 Proben (Sammeldauer jeweils 60 min) genommen. Tabelle 7-3 gibt im Folgenden die Mittelwerte der halbstündlichen meteorologischen Daten und Spurenstoffe, gemessen von der HLUG, vom 06. August 2003 zwischen 10:00 und 16:00 Uhr wieder.

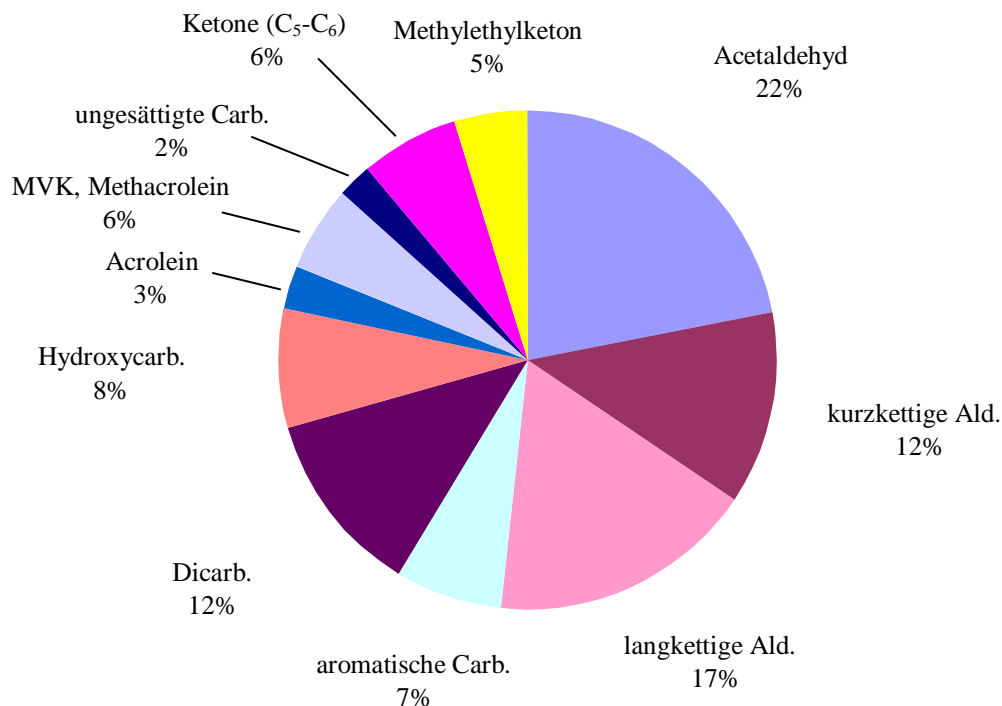
**Tabelle 7-3:** Gemittelte Messwerte an der HLUG-Station vom 06.08.03

Messwerte <b>Messbus HLUG</b> Hügelstraße		Messwerte <b>HLUG Station</b> Hügelstraße	
Temperatur [°C]	33,1	Kohlenmonoxid (CO) [ppm]	1,5
Luftfeuchtigkeit [%]	26,6	Benzol [ppb]	2,1
Ozon [ppb]	9,2	m-/p-Xylol [ppb]	4,2
Windgeschwindigkeit [m/s]	0,7	Toluol [ppb]	5,6
Windrichtung	NNW-ONO	Globalstrahlung <sup>1</sup> [W/m <sup>2</sup> ]	680

<sup>1</sup>: Mittelwert der 10min-Mittelwerte der Firma Merck

Der 06. August 2003 war ein sehr heißer, trockener Sommertag mit hohen Strahlungswerten. Der Wind kam mit geringer Geschwindigkeit aus NNW-ONO. Die gemessenen Ozonwerte waren mit 9,2 ppb gering. Grund hierfür ist eine hohe Konzentration an NO (HLUG-Station: 250-300 µg/m<sup>3</sup>, zum Vergleich HLUG Station Woog zum gleichen Zeitpunkt: 2-4 µg/m<sup>3</sup>), das bei der Verbrennung im Automotor entsteht und das mit Ozon abreagiert ( $\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}_2$ ). Die CO- und aromatischen Kohlenwasserstoffkonzentrationen lagen ebenfalls in dem für verkehrsreiche Straßen erwarteten, hohen Bereich.

Folgendes Diagramm (Abbildung 7-2) zeigt die relative Verteilung der mittleren Konzentrationen der Aldehyde und Ketone in der Hügelstraße am 06.08.03 zwischen 10 und 16 Uhr.



**Abbildung 7-2:** Relative Verteilung der mittleren Konzentrationen der Carbonylverbindungen an der HLUG-Station, Hülstraße, Darmstadt, 06.08.03, 10-16 Uhr.

Bei den gemessenen Substanzen handelt es sich in erster Linie um sekundäre anthropogene Carbonylverbindungen. Durch die in der sommerlichen Atmosphäre enthaltenen Oxidantien werden z. B. aus Kohlenwasserstoffen sekundäre Carbonylverbindungen erzeugt und ein Teil der primären Aldehyde und Ketone abgebaut (s. Kapitel 4.1). Die mittlere Gesamtkonzentration lag bei 3,8 ppbV. Die Hälfte der gemessenen Carbonylverbindungen bilden die homologen Aldehyde, wobei die langkettigen Aldehyde mit 17 % einen überraschend großen Anteil ausmachen. Die Di- und Hydroxycarbonyle bilden mit einem insgesamt 20 %-igen Anteil die zweite große Substanzklasse. Diese zwei Gruppen gehören zu den sekundären Carbonylverbindungen, die, wie oben beschrieben, in der Atmosphäre erst gebildet werden. Acrolein, MVK, Methacrolein und die übrigen ungesättigten Carbonylverbindungen bilden mit 11 % einen eher kleinen Anteil. Grund hierfür ist die Doppelbindung, die bei Anwesenheit von Oxidantien, wie OH, leicht angegriffen und abgebaut werden kann (s. Kapitel 4.1).

### 7.1.3 Feldmessungen auf der Neunkircher Höhe

Um bevorzugt biogene Emissionen erfassen zu können, wurden Messungen am Kaiserturm auf der Neunkircher Höhe im Odenwald durchgeführt. Der Turm liegt abseits der Straßen und ist nur mit Ausnahmegenehmigung mit dem Fahrzeug zugänglich. Die vollständige Abwesenheit anthropogener Einflüsse kann aber ausgeschlossen werden, da anthropogene Quellen, wie Verkehr und Industrie, im weiteren Umkreis vorhanden sind.

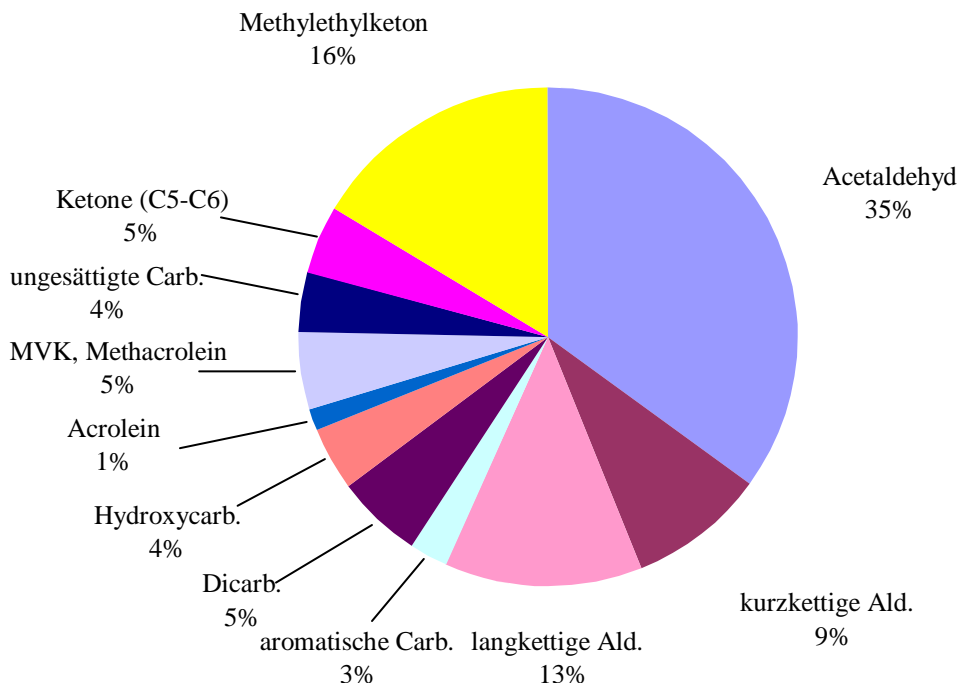
Die Waldmessung wurde am Donnerstag, den 21. August 2003, durchgeführt. Die Probenahme fand zwischen 11.30 und 16.30 Uhr statt. Es wurden insgesamt 5 Proben (Sammeldauer jeweils 60 min) genommen.

Folgende Tabelle 7-4 gibt die Mittelwerte der halbstündigen meteorologischen Messwerte und Spurenstoffkonzentrationen vom 21. August 2003 zwischen 11.30 und 16.30 Uhr wieder.

**Tabelle 7-4:** Gemittelte Messwerte an der HLUG-Station Fürth vom 21.08.03

Messwerte HLUG Fürth i. Odw.			
Temperatur [°C]	26,2	Windgeschwindigkeit [m/s]	1,8
Luftfeuchtigkeit [%]	37,8	Windrichtung	westl. Richtungen
Ozon [ppb]	75,0	Globalstrahlung W/m <sup>2</sup>	508

Die Messung erfolgte an einem warmen Sommertag mit hoher Strahlung von 508 W/m<sup>2</sup>. Auch die Ozonkonzentration lag mit 75 ppb im erhöhten Bereich. Der Wind kam mit geringer Geschwindigkeit aus westlicher Richtung. Die Verteilung der gemessenen Carbonylverbindungen auf dem Kaiserturm ist in Abbildung 7-3 wiedergegeben.



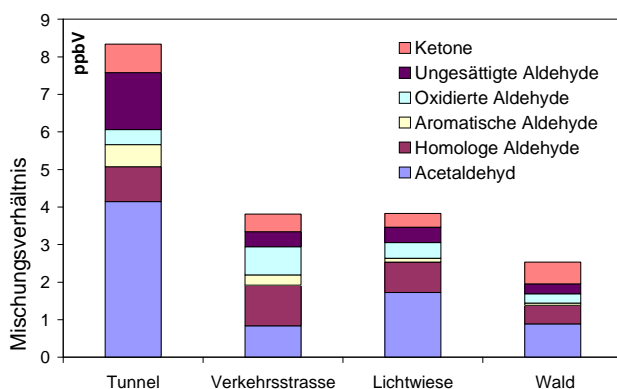
**Abbildung 7-3:** Relative Verteilung der mittleren Konzentrationen der Carbonylverbindungen auf dem Kaiserturm, Neunkircher Höhe, 21.08.03, 11.30-16.30 Uhr.

Die mittlere Gesamtkonzentration an Aldehyden und Ketonen lag bei 2,5 ppbV. Auffällig sind an dieser Stelle die hohen prozentualen Anteile an Acetaldehyd (35 %) und

Methylethylketon (16 %). Der Beitrag der primären anthropogenen Leitsubstanz Acrolein (1 %) ist gering. Höher als erwartet ist der Anteil an aromatischen Carbonylverbindungen (3 %). Die Anteile der sekundär gebildeten Di- und Hydroxycarbonylverbindungen (insgesamt 9 %) liegen nur bei einem mittleren Konzentrationsniveau. Insgesamt waren die Messergebnisse im Wald stellenweise überraschend: nur mäßige Konzentrationen an MVK/MAcr, dafür aber unerwartet hohe Konzentrationen vor allem an Methylethylketon. Der geringe Anteil an Acrolein bestätigt die Abwesenheit naher anthropogener Quellen.

### 7.1.4 Vergleichende Betrachtungen

Die in Kapitel 7.1.1 bis 7.1.3 einzeln vorgestellten Messorte werden im folgenden Kapitel einander gegenübergestellt und die ermittelten Konzentrationen verglichen. Dazu werden zunächst die mittleren Summen aller gemessenen Carbonylverbindungen an den beschriebenen Messorten verglichen (Abbildung 7-4). Zusätzlich ist als vierter Messort die Lichtwiese in Darmstadt aufgeführt. Es handelt sich dabei um die mittleren Summen der Messung vom 29.07.2003 (s. Kapitel 7.2.2). Die Vermutung ist, dass auf der Lichtwiese wegen ihrer Stadtrandlage eine Mischung aus biogenen und anthropogenen Verbindungen zu finden ist. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurde bei der Mittelwertbestimmung ein ähnliches Zeitfenster gewählt (10-16 Uhr). Weiterhin wurden alle Messungen (außer der Tunnelmessung) im Sommer durchgeführt, d. h. Konzentrationsunterschiede aufgrund von Witterungs- und Strahlungsunterschieden stehen nicht im Vordergrund und werden auch aufgrunddessen nicht diskutiert. Zur Abschätzung absoluter Konzentrationen einzelner Carbonylverbindungsgruppen im Verhältnis zur Gesamtemission, wurden die Analyten (außer Acetaldehyd) an Hand ihrer chemischen Funktionen in Gruppen eingeteilt (s. Abbildung 7-4). Eine Tabelle mit der Einteilung befindet sich im Anhang (s. Kapitel 10.4).



**Abbildung 7-4:** Vergleich der mittleren Summen aller gemessenen Carbonylverbindungen im Tunnel, an der Verkehrsstraße, auf der Lichtwiese und im Wald.

Die höchste Gesamtkonzentration an Carbonylverbindungen wurde mit ca. 8 ppbV erwartungsgemäß im Tunnel (Citytunnel) gemessen. Mittlere Summen von knapp 4 ppbV wurden an der Verkehrsstraße (Hügelstraße) und auf der Lichtwiese gefunden. Der große Konzentrationsunterschied an Carbonylverbindungen im Citytunnel und an der Hügelstraße kann auf eine Verdünnung der Emissionen auf der Straße im Vergleich zum Tunnel zurückgeführt werden. Ein quantitativer Vergleich mit den Atmosphärenmessungen ist also nicht möglich. Im Wald auf der Neunkircher Höhe wurde mit 2,5 ppbV die geringste Menge an Carbonylverbindungen erfaßt.

Acetaldehyd macht bei den meisten Messungen den größten prozentualen Anteil aus. Dies ist darauf zurückzuführen, dass es ein sehr unspezifisches Abbauprodukt ist und häufig am Ende einer Abbaukette steht. Seine Herkunft kann sowohl biogenen als auch anthropogenen Ursprungs sein. Die höchste Konzentration sowohl anteilmäßig als auch absolut erreichte

Acetaldehyd mit 4 ppbV und einem Anteil von 50 % im Tunnel. Bei der Messung an der Hängelstraße lag die Konzentration mit 0,8 ppbV unter einem Anteil von 25 %. Grund für diese deutliche Abweichung von der Messung im Tunnel kann durch die Anwesenheit von OH-Radikalen an der Straße erklärt werden. Bei hohen OH-Konzentrationen liegt die Lebensdauer von Acetaldehyd nur bei 0,9-0,17 h (s. Tabelle 4-2).

Die Summe der homologen Aldehydkonzentrationen (außer Acetaldehyd) ist bei der Verkehrsstraßenmessung mit ca. 1,2 ppbV am größten. Deutlich geringere Konzentrationen findet man bei den Messungen im Tunnel (0,9 ppbV) und an der Lichtwiese (0,7 ppbV). Die geringste Konzentration wurde bei der Waldmessung gefunden. Daraus lässt sich ableiten, dass im Mittel die homologen Aldehyde häufig sekundär aus anthropogenen Kohlenwasserstoffen entstehen. Eine Abschätzung zu kurzen und langen homologen Aldehyden findet sich in Kapitel 7.6. Bei den Auswertungen war aufgefallen, dass bei anthropogen beeinflussten Messungen der Anteil an kurzen homologen Aldehyden größer ist als an biogen beeinflussten Orten.

Bei den aromatischen Carbonylverbindungen erwartet man hohe Konzentrationen bei anthropogen beeinflusster Umgebung und geringe Konzentrationen bei Abwesenheit von anthropogenen Emittern. Genau dieses Ergebnis zeigt das Diagramm in Abbildung 7-4. Die Konzentrationen an aromatischen Carbonylverbindungen auf der Lichtwiese liegen zwischen denen an der Hängelstraße und der Neunkircher Höhe. Dies bestätigt die Vermutung, dass die auf der Lichtwiese gemessenen Carbonylverbindungen eine Mischung aus anthropogenen und biogenen Emissionen darstellen.

Oxidierte Carbonylverbindungen, zu denen Glyoxal, Methylglyoxal, Biacetyl, Hydroxyaceton und Glykolaldehyd gehören, entstehen hauptsächlich bei Anwesenheit von Oxidantien aus ihren Vorgängersubstanzen. Diese Aussage konnte durch die Messungen ebenfalls bestätigt werden. So konnten an der Hängelstraße die höchsten Konzentrationen an oxidierten Carbonylverbindungen gefunden werden. Dies kann dadurch erklärt werden, dass aromatische Kohlenwasserstoffe als Vorläufersubstanzen von Methylglyoxal und Glyoxal in relativ hohen Konzentrationen auftreten. In mittleren Konzentrationen finden sich die oxidierten Carbonylverbindungen auch an der Lichtwiese und auf der Neunkircher Höhe. Die Messung im Citytunnel zeigt, in geringerem Maße, ebenfalls oxidierte Carbonylverbindungen, die bei Verbrennungsprozessen direkt im Fahrzeug entstehen.

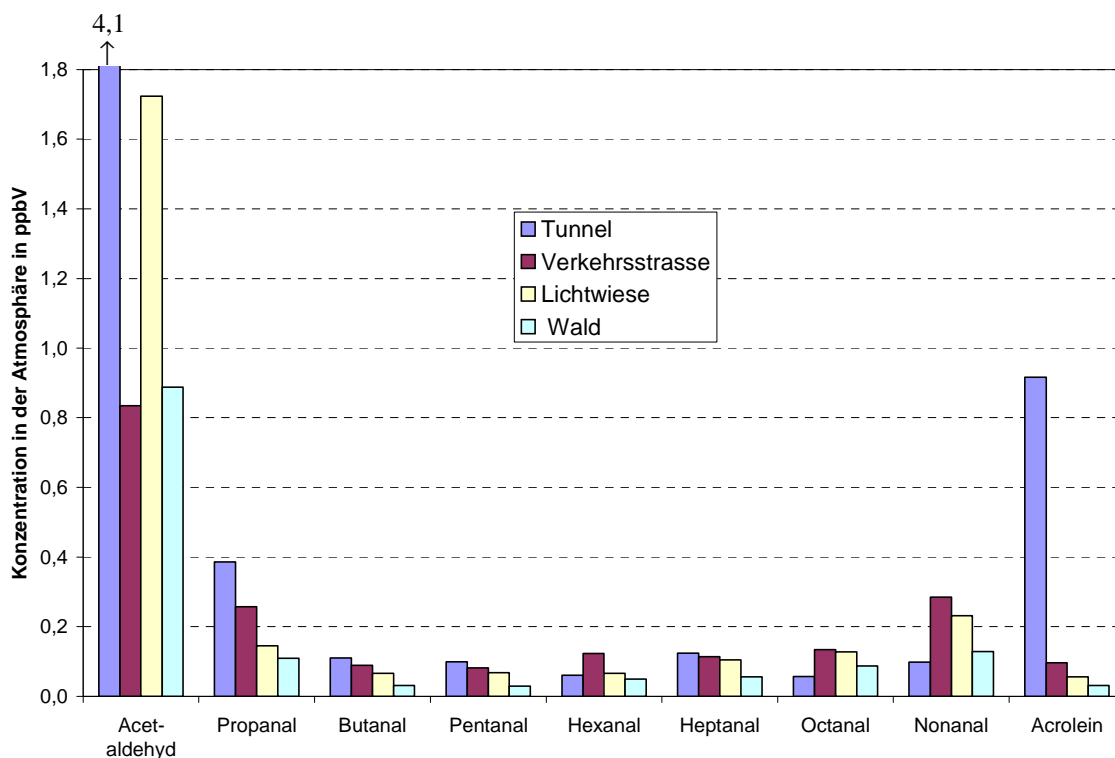
Die höchsten Konzentrationen an ungesättigten Carbonylverbindungen wurden mit fast 1,5 ppbV im Tunnel gemessen. Der Grund hierfür ist, dass unter den üblichen atmosphärischen Bedingungen ungesättigte Carbonylverbindungen nur eine geringe Lebensdauer haben, da sie schnell mit Radikalen abreagieren.

Bei der Gruppe der Ketone ist eine Einordnung anhand der unterschiedlichen Messungen schwierig. Die Konzentrationen in Abbildung 7-4 zeigen keine Tendenzen.



Die drei folgenden Diagramme (Abbildung 7-5, Abbildung 7-6 und Abbildung 7-7) zeigen für die vier unterschiedlichen Messorte eine Reihe von Analyten einzeln gegenübergestellt. Durch deren Gegenüberstellung können die vorher gemachten Aussagen nochmals differenzierter betrachtet werden.

Bei den Analyten in Abbildung 7-5 kann man erkennen, dass im Tunnel bevorzugt  $C_2$  und  $C_3$ -Aldehyde und Acrolein gemessen wurden. Octanal und Nonanal wurden im Tunnel dagegen (im Vergleich zur Verkehrsstraße) nur in geringen Konzentrationen gefunden. Die auf der Straße gemessenen Konzentrationen an Homologen und Acrolein und die auf der Lichtwiese weisen bei den meisten Analyten ähnliche Werte auf. Tendenziell sind sie auf der Lichtwiese etwas geringer. Nur das Mischungsverhältnis von Acetaldehyd ist deutlich höher. Die geringsten Konzentrationen an Analyten (außer Octanal und Nonanal) wurden im Wald auf der Neunkircher Höhe nachgewiesen. Hier fällt vor allem auf, dass die Konzentrationen der Aldehyde mit mittlerer Kettenlänge sehr gering sind.



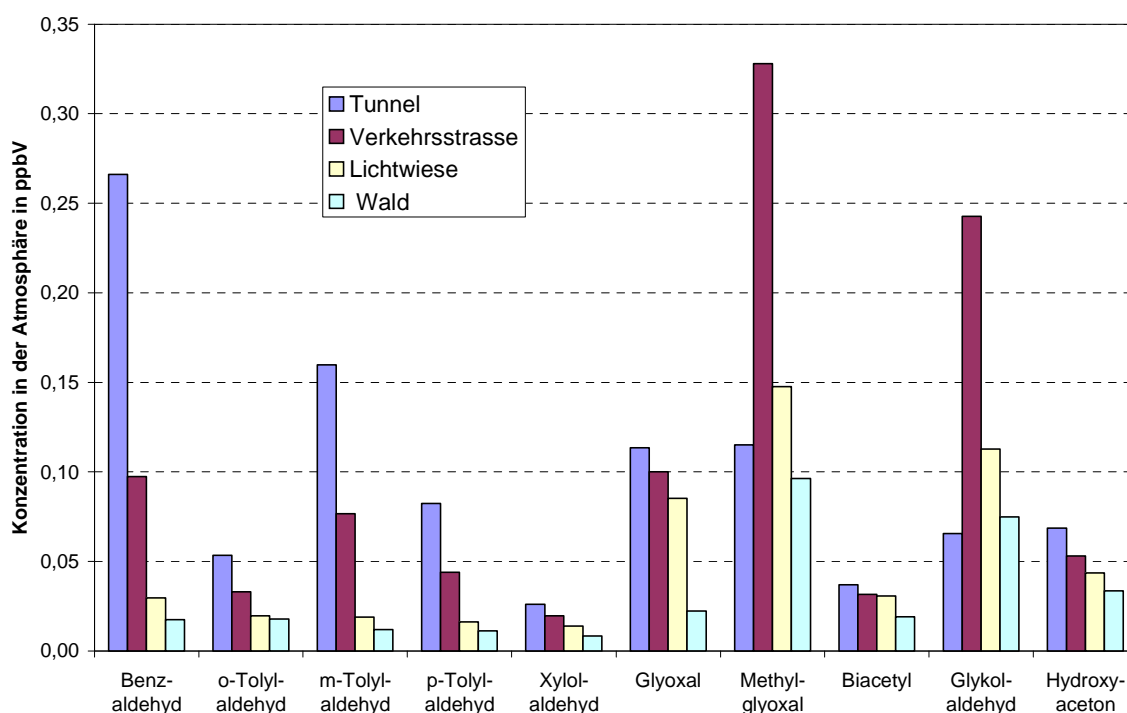
**Abbildung 7-5:** Vergleich der Mittelwerte einiger homologer Aldehyde und Acrolein an den oben beschriebenen Messorten und der Lichtwiese.

Die Verteilung der homologen Aldehyde an der Lichtwiese entspricht zum großen Teil der von SCHLOMSKI 2000 gemessenen, wobei bemerkt werden muss, dass die Messung von SCHLOMSKI im Herbst durchgeführt wurde und aufgrunddessen generell niedrigere Werte aufweist.

In Abbildung 7-6 sind aromatische und die oxidierten Carbonylverbindungen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Konzentrationen der aromatischen Aldehyde in der Reihenfolge

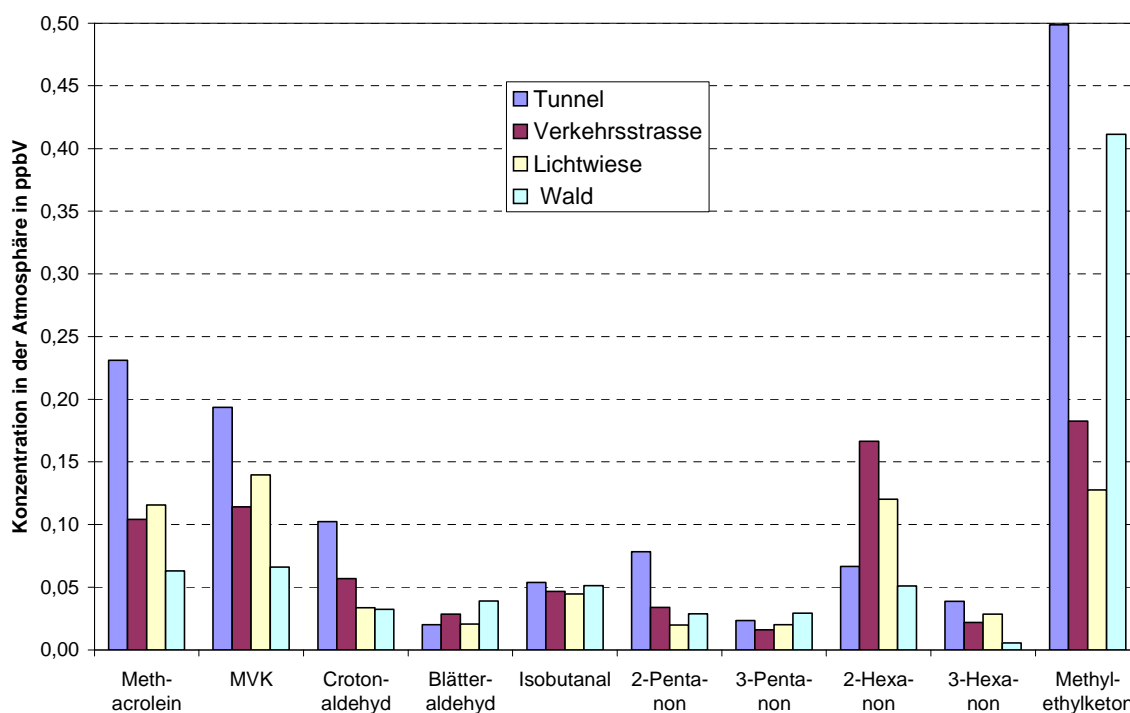
Tunnel, Verkehrsstraße, Lichtwiese und Wald deutlich abnehmen. Der anthropogene Einfluß mindert sich folglich in der genannten Reihenfolge. Benzaldehyd, m- und p-Tolylaldehyd werden in besonders hohem Maße primär vom Verkehr emittiert. Aus der Darstellung der aromatischen Aldehyde wird auch ersichtlich, dass die anthropogenen Belastungen an der Lichtwiese deutlich geringer sind als an der Verkehrsstraße.

Bei den oxidierten Carbonylverbindungen zeigen besonders Methylglyoxal und Glykolaldehyd mit 0,33 ppbV und 0,20 ppbV deutliche Maxima bei der Verkehrsstraßenmessung. Im Tunnel treten diese beiden Substanzen in vergleichsweise geringer Konzentration auf. Der Grund hierfür liegt darin, dass für die Bildung von Glykolaldehyd und Methylglyoxal Oxidationsmittel benötigt werden, die in der „normalen“ Atmosphäre vorhanden sind. Im Tunnel ist deren Konzentration jedoch stark reduziert, da keine Strahlung vorhanden ist und aufgrund der jahreszeitlichen Bedingungen auch keine Oxidantien eingetragen werden konnten. Da Methylglyoxal und Glykolaldehyd an der Straße in besonders hohen Konzentrationen gemessen wurden, kämen sie als Leitsubstanzen für sekundär anthropogene Substanzen in Frage. Sie entstehen aber ebenfalls beim Isoprenabbau und können aus diesem Grund nicht als Leitsubstanz verwendet werden. Biacetyl und Propanal eignen sich eher als Leitsubstanzen für sekundäre anthropogene Emissionen, da beide in der Atmosphäre in erster Linie aus ihren anthropogenen Precursoren entstehen.



**Abbildung 7-6:** Vergleich der Mittelwerte aromatischer und oxidierten Carbonylverbindungen an den oben beschriebenen Messorten und der Lichtwiese.

In Abbildung 7-7 werden die Mittelwerte der ungesättigten Carbonylverbindungen und Ketone miteinander verglichen. Diese weisen erhebliche Konzentrationsunterschiede auf, was sich durch ihre Herkunft erklären lässt. Methacrolein (MAcr) und Methylvinylketon (MVK) haben im Gegensatz zu Crotonaldehyd sowohl biogene als auch anthropogene Quellen. Die höchsten Konzentrationen dieser beiden Carbonyle wurden im Tunnel gefunden, was auf primäre anthropogene Emissionen schließen lässt. Sie erreichen mit 0,23 ppbV und 0,19 ppbV viel höhere Werte als unter normalen atmosphärischen Bedingungen, da im Tunnel deutlich weniger Reaktanden für eine Abreaktion der C-C-Doppelbindung vorhanden sind als in der Atmosphäre. Die zweithöchste Konzentration an Methacrolein und Methylvinylketon fand sich auf der Lichtwiese. Hierbei handelt es sich hauptsächlich um biogene Emissionen. Weiter wird aus Abbildung 7-7 ersichtlich, dass Blätteraldehyd als primärer biogener Emittent, die höchste Konzentration bei der Waldmessung aufweist. Aus diesem Grund eignet sich Blätteraldehyd als Leitsubstanz für primäre biogene Emissionen. Crotonaldehyd hingegen entsteht überwiegend bei anthropogenen Prozessen und wird daher, im Gegensatz zur Tunnel- und Straßenmessung, in geringen Konzentrationen im Wald nachgewiesen.



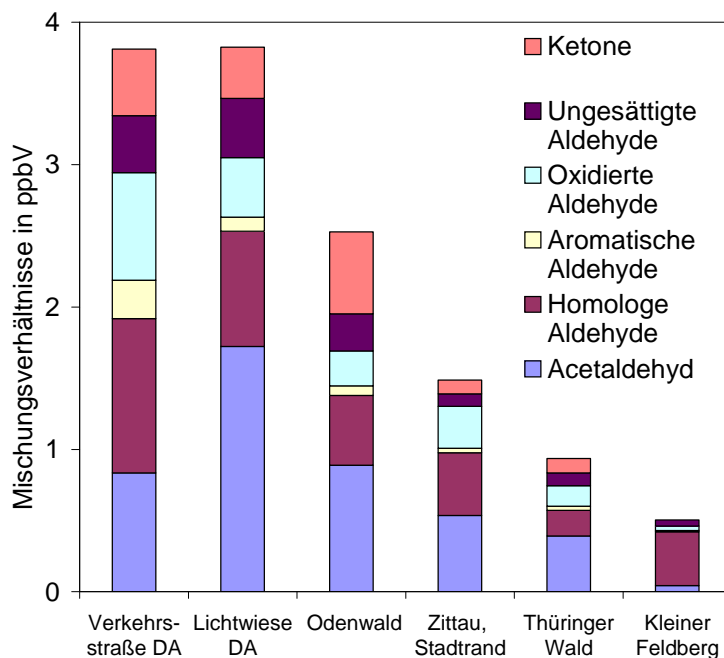
**Abbildung 7-7:** Vergleich der Mittelwerte ungesättigter Carbonylverbindungen und Ketone an den oben beschriebenen Messorten und der Lichtwiese.

Über die Herkunft der hier nachgewiesenen Ketone (außer Methyl-ethylketon) wird in der Literatur wenig berichtet. Vergleicht man die Säulendiagramme der Ketone mit den vorher besprochenen (Abbildung 7-5 und Abbildung 7-6), kann man einige Aussagen über ihre Herkunft treffen. Die vier Säulen von 2-Hexanon verhalten sich genauso wie die vier Säulen von Methylglyoxal oder Glykolaldehyd. Daraus kann man schließen, dass auch 2-Hexanon überwiegend sekundär aus anthropogenen Vorläufern gebildet wird. Die Konzentration an 2-

Pentanon ist im Tunnel deutlich erhöht. Erklärung hierfür könnte eine vermehrte Entstehung bei der Verbrennung von Kraftstoffen sein. 3-Pentanon und 3-Hexanon zeigen hingegen keine eindeutigen Tendenzen. Deren Konzentrationen sind für eine schlüssige Interpretation zu nahe an der Nachweisgrenze. Bei 3-Pentanon lässt sich eventuell eine biogene Quelle vermuten, da im Wald die höchsten Konzentrationen gefunden wurden.

Die Vergleiche der Carbonyl-Messungen an den vier unterschiedlichen Orten in diesem Kapitel zeigen, dass das Analytspektrum der Aldehyde und Ketone sehr stark ortsabhängig ist. Durch die Gegenüberstellung der prozentualen Anteile und absoluten Mischungsverhältnisse konnte eine ganze Menge an Informationen über die gemessenen Carbonylverbindungen und ihr Vorkommen zusammengetragen werden. Im Weiteren sollen diese Informationen überprüft und intensiv bearbeitet werden.

Zur verifizierenden Einordnung werden zunächst den am Anfang des Kapitels besprochenen mittleren Summen an Carbonylverbindungen auf der Verkehrsstraße, auf der Lichtwiese und im Wald, drei weitere Messungen gegenübergestellt, die im Folgenden genauer besprochen werden, (s. Abbildung 7-8). Es handelt sich um Messungen am Stadtrand von Zittau (s. Kapitel 7.4), im Thüringer Wald (s. Kapitel 7.7) und auf dem Kleinen Feldberg (s. Kapitel 7.3). Die Messung im Tunnel wird hier nicht berücksichtigt, da die absoluten Werte aufgrund der fehlenden Verdünnung mit der Atmosphäre nicht direkt verglichen werden können.



**Abbildung 7-8:** Vergleich der mittleren Summen aller gemessenen Aldehyde und Ketone an der Verkehrsstraße, auf der Lichtwiese, im Odenwald, in Zittau, im Thüringer Wald und auf dem Kleinen Feldberg im Taunus.

In der Abbildung 7-8 ist anschaulich zu erkennen, dass die Wald-Messung auf der Neunkircher Höhe im Vergleich zu den Messungen in Zittau, im Thüringer Wald und auf dem Kleinen Feldberg deutlich mehr Analyten enthält. Der Vollständigkeit halber muss allerdings erwähnt werden, dass sowohl die Messung in Zittau (im Zusammenhang mit der Feldmesskampagne ZITTEX 2002, s. Kapitel 7.4) als auch die Messungen im Thüringer

Wald (im Zusammenhang mit der Feldmesskampagne FEBUKO, s. Kapitel 7.7) und auf dem Kleinen Feldberg im Taunus (im Zusammenhang mit der Feldmesskampagne FELDEX 2000, s. Kapitel 7.3) nicht im Sommer stattgefunden haben, sondern im späten Frühling, bzw. frühen Herbst. Aber gerade die anthropogenen Verbindungen lassen sich jahreszeitenunabhängig vergleichen und geben einen guten Eindruck über das Maß der anthropogenen Einflüsse wieder. Die Messungen auf dem Kleinen Feldberg fanden unter besonderen Bedingung statt: Aufgrund der schlechten Witterung konnte nur in wenigen kurzen Regenspauzen gemessen werden, d. h. die Atmosphäre war vergleichsweise sauber. Aufgrund dessen waren nur wenige Spurenstoffe nachzuweisen. Dies wird in Abbildung 7-8 in Form einer sehr geringen mittleren Gesamtmenge an gemessenen Analyten deutlich. In erster Linie fehlen die wasserlöslicheren Verbindungen wie z. B. die oxidierten Carbonylverbindungen oder Acetaldehyd.

Die Messungen an den verschiedenen Standorten lassen sich aufgrund der unterschiedlichen Witterungs- und Strahlungsverhältnisse nicht direkt miteinander vergleichen. Trotzdem zeigen sie, dass die anthropogenen Belastungen im Rhein-Main-Gebiet viel höher sind, als in ballungsärmeren Gebieten, wie z. B. dem Thüringer Wald, da die Mischungsverhältnisse der aromatischen Carbonylverbindungen jahreszeitenunabhängig sind.

### 7.1.5 Verhältnisse

Zur weiteren Interpretation der Daten, bzgl. der Herkunft der gemessenen Analyten, werden im Folgenden die aus den vier Messorten erhaltenen Messwerte herangezogen:

Eine Möglichkeit zur Bestimmung des biogenen Anteils ist das Bilden von Verhältniszahlen aus verschiedenen Analyten (s. Kapitel 4.2). So lassen sich aus den Produkten des reinen Isoprenabbaus Verhältnisse der beteiligten Analyten unter bestimmten Bedingungen (SPAULDING ET AL. 2003) berechnen. Isopren wird von vielen Pflanzen gebildet. Der größte Teil aber geht auf Holzpflanzen zurück, weshalb der Wald als die wichtigste Isoprenquelle gilt. Besonders viel Isopren emittieren Stiel- und Traubeneiche, Zitterpappel, Silberweide und Platane. Die Abgabe von Isopren ist dabei stark an äußere Faktoren, wie Licht, Temperatur und CO<sub>2</sub>-Konzentration, gebunden. In der Atmosphäre entstehen beim Abbau von Isopren mit Hilfe von OH-Radikalen eine Reihe von Verbindungen. Zu den wichtigsten Carbonylverbindungen zählen dabei: Methylvinylketon (MVK), Methacrolein (MAcr), Glykolaldehyd (GAld), Hydroxyacetone (HAct), Methyglyoxal (Megly) und Glyoxal (Gly). Die aus diesen Produkten gebildeten Verhältnisse können eine Aussage darüber geben, wie hoch der biogene Anteil an diesen Analyten ist. Das hängt damit zusammen, dass das berechnete Verhältnis in Abhängigkeit von der Umgebung von den theoretischen, auf den reinen Isoprenabbau bezogenen Werten, abweicht. Folgende Tabelle zeigt experimentelle Verhältnisse von Carbonylverbindungen in den vier besprochenen Umgebungen Tunnel, Straße, Lichtwiese und Wald, verglichen mit den theoretisch bestimmten Werten (rechte Spalte).

**Tabelle 7-5:** Verhältnisse der Mittelwerte verschiedener Analyten an den oben beschriebenen vier Orten und zum Vergleich Verhältnisse einiger Analyten beim reinen Isoprenabbau (SPAULDING ET AL. 2003).

	Tunnel	Straße	Lichtwiese	Wald	reiner Isoprenabbau nach SPAULDING
MVK/MAcr	0,84	1,1	1,2	1,0	1,4
Megly/Gly	1,0	3,3	1,7	4,3	3,0
HAct/GAlD	1,0	0,22	0,39	0,45	1,6
HAct/Megly	0,60	0,16	0,30	0,35	4,8
GAlD/Megly	0,57	0,74	0,76	0,78	3,0

Bei einem Vergleich der Lichtwiesen- und der Waldmessung mit den Verhältnissen des reinen Isoprenabbaus zeigen sich außer bei MVK/MAcr nur wenig Übereinstimmungen. Aus einem Vergleich der Werte untereinander wird deutlich, dass die Abweichungen wahrscheinlich zum großen Teil durch erhöhte Methylglyoxal-Werte verursacht werden. Die Verhältnisse GAlD/Megly und HAct/Megly sind deutlich kleiner und nur Megly/Gly teilweise größer als die angegebenen Verhältnisse beim Isoprenabbau. Methylglyoxal entsteht nicht nur aus Isopren, sondern ebenfalls bei der Oxidation von anthropogenem Toluol. Deshalb können derart verschobene Verhältnisse auf anthropogene Anteile von Methylglyoxal hinweisen. Auch das erhöhte Verhältnis von Megly/Gly im Wald deutet auf ein anthropogenes Luftpaket im Wald hin.

Verhältniszahlen können die Zuordnung zu biogenen und anthropogenen Quellen erleichtern. Absolute Konzentrationen sind immer mit großen Schwankungen behaftet, da sie z. B. abhängig sind von Strahlungsintensität oder Temperatur. Verhältnisse sind hingegen unabhängig von der absoluten Konzentration, da sie die Messwerte gewissermaßen normieren. Damit können u. U. auch die Tunnelmessungen in die Auswertungen miteinbezogen werden, die ansonsten wegen ihrer hohen Konzentrationen aufgrund fehlender Verdünnung mit der Atmosphäre aus den Vergleichen herausfallen. So kann z. B. das Verhältnis  $C_2/C_3$  als Indikator für anthropogene Quellen genutzt werden, da das Auftreten von Propionaldehyd nur aus anthropogen stark beeinflusste Gebiete bekannt ist. Somit sollte das Verhältnis  $C_2/C_3$  in Städten klein (1-6) und in ländlich geprägter Umgebung groß ( $>6$ ) sein (POSSANZINI ET AL. 1996). POSSANZINI ET AL. 1996 fanden in Rom ein Verhältnis  $C_2/C_3$  um 5,2. Allerdings wiesen HO ET AL. 2002 in Hong Kong ein Verhältnis von 8,4 nach und in Athen erreichte das Verhältnis einen Wert von 7,4 (BAKEAS ET AL. 2003). Man erkennt, dass solche Verhältnisse bei allem Informationsgehalt auch mit Vorsicht zu betrachten sind.

Die aus eigenen Messwerten bestimmten Verhältnisse  $C_2/C_3$  (s. Tabelle 7-6) zeigen an drei von vier Orten eine gute Übereinstimmung mit der Theorie. Nur die Tunnelmessung weicht deutlich ab. Gründe liegen hier in der erheblich geringeren Menge an den sonst in der

Atmosphäre enthaltenen Oxidantien, die das Verhältnis von  $C_2/C_3$  beeinflussen. Der hohe Verhältniswert von  $C_2/C_3 = 9$  an der Lichtwiese betont hier den biogenen Charakter des Ortes.

**Tabelle 7-6:** Zusammengeordnete Verhältnisse der Mittelwerte verschiedener Analyten an den oben beschriebenen vier Orten.

	Tunnel	Straße	Lichtwiese	Wald
$C_2/C_3^*$	11	3,0	9,0	8,1
$C_2/\text{Megly}$	36	2,5	12	9,2
$\text{MVK}/\text{Acr}^*$	0,21	1,2	2,5	2,1
$\text{Megly}/\text{Acr}^*$	0,13	3,3	2,6	3,1
$\text{MVK}/\text{Bz}^*$	0,71	1,2	4,8	3,7
$\text{Megly}/\text{Bz}^*$	0,43	3,3	5,0	5,6

\*Abkürzungen:  $C_2$ : Acetaldehyd,  $C_3$ : Propanal, Acr: Acrolein, Bz: Benzaldehyd

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch eigene Verhältnispaaare erstellt. Sinnvoll erschienen Paare, bei denen die eine Substanz nur aus anthropogener Quelle und die andere sowohl aus anthropogener als auch aus biogener Quelle stammen. Verändern sich die biogenen oder anthropogenen Anteile, z. B. aufgrund von erhöhtem Verkehrsaufkommen, so verändern sich auch die Verhältnisse. Auf diese Weise erhält man eine Sensitivität in Abhängigkeit von der Herkunft der Analyten. Ein Beispiel ist MVK/Bz. Benzaldehyd und Methylvinylketon entstehen beim Verbrennungsprozess in Fahrzeugen. Sie haben eine gemeinsame anthropogene Herkunft. Methylvinylketon entsteht zusätzlich sekundär biogen aus Isopren.

In Tabelle 7-6 sind diese Verhältnispaaare mitsamt ihren berechneten Werten aufgelistet. Bei fast allen Verhältnissen gibt es einen extremen Unterschied zwischen den Tunnelmessungen einerseits und den Atmosphärenmessungen andererseits. Die Ursache hierfür ist das abweichende Abbauverhalten, da im Tunnel kaum atmosphärenübliche Oxidantien vorhanden sind. Veränderungen der Verhältnisse mit dem Ort sind aber trotzdem zu erkennen und können einen ersten Hinweis auf ein mögliches Verhältnis bei bestimmter Umgebung geben. Bei genauer Betrachtung zeigt sich, dass Verhältnis Megly/Bz am besten den Erwartungen entspricht. Mit abnehmendem anthropogenen Einfluß steigen die Verhältniswerte. Allerdings sind auch hier die Abstände zwischen den Werten zu gering, sodass sich keine eindeutigen Wertebereiche ergeben.

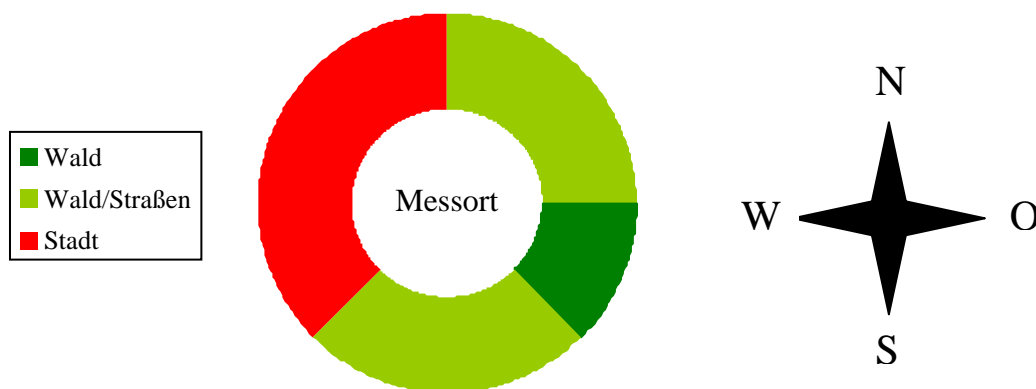
In Kapitel 7.6 werden die Verhältniszahlen wieder aufgegriffen. Diese weiteren Ausführungen bleiben aber auf die Anwendung des reinen Isoprenabbaus und seinen Verhältniszahlen beschränkt. Das Konstruieren neuer Verhältniszahlen und deren Überprüfung auf Anwendbarkeit soll in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt werden.

## 7.2 Feldmessungen an der TUD Lichtwiese

Tagesprofile von Carbonylverbindungen können eine Vielzahl von aufschlussreichen Daten zur Aufklärung unterschiedlicher Phänomene enthalten, z. B. Informationen zu Quellen und Senken einzelner Substanzen. Bei der Auswertung der Tagesprofile ist ein Vergleich der Carbonylmesswerte mit der Globalstrahlung wesentlich, da die photochemischen Prozesse von der Tageszeit, also der Sonneneinstrahlung, abhängen. Weitere Ursachen für das Auftreten und die Konzentration verschiedener Substanzen im Tagesprofil können z. B. der Antransport unterschiedlicher Luftmassen in Abhängigkeit von verschiedenen Windverhältnissen sein. Gleichzeitig gibt die Aufzeichnung von Spurengasen am Messort (CO, Ozon) zusätzliche Informationen über örtliche anthropogene Emissionen, örtlich auftretende Winde und Oxidationspotentiale der Atmosphäre.

Die Aufnahme der Tagesprofile erfolgte im Südosten Darmstadts an der TU-Lichtwiese (Details siehe Kapitel 5.3.1). Da Darmstadt im Süden an den Odenwald grenzt, ergeben sich je nach Windrichtung verschiedene Quellen für Emissionen. Wind aus Südwest bis Nord transportiert Stadtluft aus Darmstadt und dem industriell bestimmten Rhein-Main-Gebiet heran. Wind aus Osten bis Südosten bringt dagegen biogen geprägte Luftmassen aus den an die Lichtwiese angrenzenden Waldgebieten und dem dünner besiedelten Odenwald. Dazwischen liegen jeweils gemischte Gebiete, z. B. im Nordosten die stark befahrene B26 nach Aschaffenburg, die von Waldgebieten umgeben ist. Stark urban geprägte Emissionen oder extreme Emissionsspitzen, die z. B. durch den Berufsverkehr hervorgerufen werden können, werden durch die Lage des Messortes zumeist verdünnt. Kleine Emissionsspitzen und so hervorgerufene Konzentrationsanstiege lassen sich aber trotzdem immer erkennen.

Abbildung 7-9 fasst die oben beschriebenen Messortverhältnisse mit ihren charakteristischen Anströmrichtungen zusammen.



**Abbildung 7-9:** Schema der Charakterisierung des Messstandortes und der Umgebung.



### 7.2.1 3-Tagesprofil vom 14.-16.08.2002

Das 3-Tagesprofil wurde im August 2002 als zeitlich hochaufgelöste kontinuierliche Messung über einen Zeitraum von 56 Stunden durchgeführt. Der Messzeitraum wurde so gewählt, dass mit möglichst konstanten Bedingungen über mehrere Tage zu rechnen war, um spezifische Charakteristika im Tagesgang der Analyten auf ihre Reproduzierbarkeit von Tag zu Tag überprüfen zu können.

Neben der Messung von 30 Carbonylverbindungen wurden zusätzlich eine Reihe von Carbonsäuren und Dicarbonsäuren bestimmt (KRAMBERGER-KAPLAN 2003). In der Literatur sind parallele, zeitlich hochaufgelöste Messungen derart zahlreicher Substanzen über einen so langen Zeitraum unbekannt.

Das Probenahmeintervall lag hier bei einer Stunde. Nur zwischen 23 Uhr und 5 Uhr wurde im Zweistunden-Intervall gemessen, da zu dieser Zeit wegen fehlender Emissionen und sehr geringer photochemischer Aktivität nur geringe Mischungsverhältnisse und geringe atmosphärenchemische Dynamik erwartet werden kann. Erleichtert wurde die hohe Zeitauflösung über mehrere Tage hinweg durch den Einsatz der in Kapitel 6.2 beschriebenen teilautomatisierten Sammelsteuerung.

Im Zeitfenster der Messung vom 14.-16.08.2002 war der Himmel schwach bewölkt und es herrschten normale hochsommerliche Temperaturen. Die Tageshöchstwerte lagen zwischen 26 °C und 28 °C. Es handelte sich um eine sehr stabile Wetterlage, was sich auch im Winddiagramm (erstes Diagramm in Abbildung 7-10) erkennen lässt. Ab dem Nachmittag des 14.8. lag eine bezüglich Windrichtung und -stärke sehr stabile Strömung aus östlichen Richtungen vor.

Im zweiten Diagramm in Abbildung 7-10 ist der Strahlungsverlauf während der drei Messtage sowie der Verlauf der Temperatur und der relative Feuchte dargestellt. Man erkennt, dass die Strahlung, ebenso wie die Temperatur, im Laufe der drei Tage tendenziell zunimmt.

Aufgrund der dominierenden Windrichtung aus Ost ist anzunehmen, dass das Analytspektrum eher biogen geprägt sein wird (s. Abbildung 7-9). Einen ersten Hinweis hierauf gibt das Kreisdiagramm in der Abbildung 7-11. Es zeigt die mittleren relativen Mischungsverhältnisse der Carbonylverbindungen der Werte vom 14.08.02 zwischen 11 und 14 Uhr. Dabei fällt auf, dass aromatische Carbonylverbindungen mit nur 1 % einen geringen Anteil ausmachen. Ansonsten fallen keine biogenen Merkmale auf.

Ein weiterer Anhaltspunkt ist die durchschnittliche Höhe des gemessenen CO-Wertes. Dieser liegt mit Werten unter 0,1 ppm niedrig (s. Abbildung 7-10, unten) (Ausnahmen von 0,3-0,4 ppm lassen sich auf den morgendlichen Berufsverkehr zurückführen).

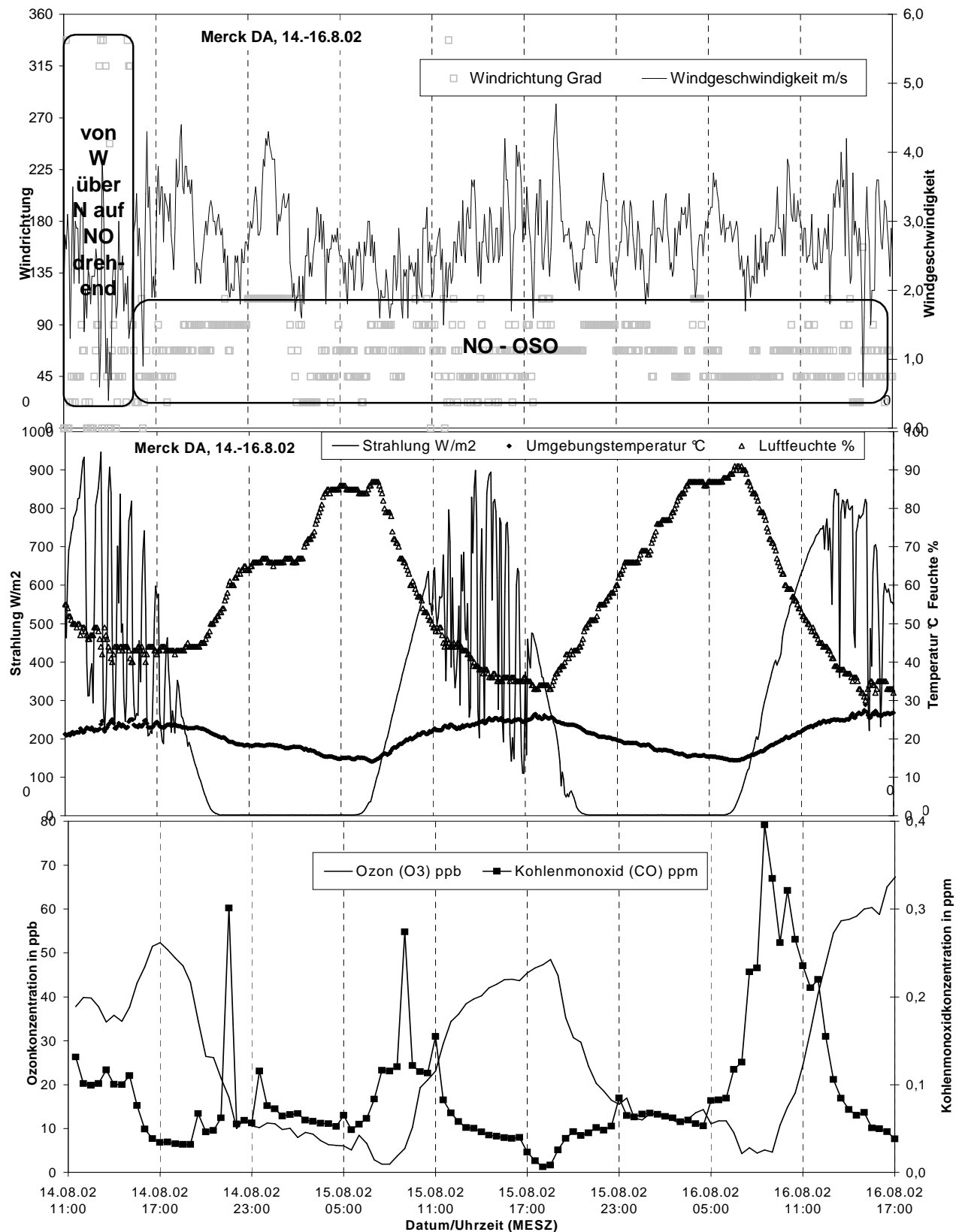
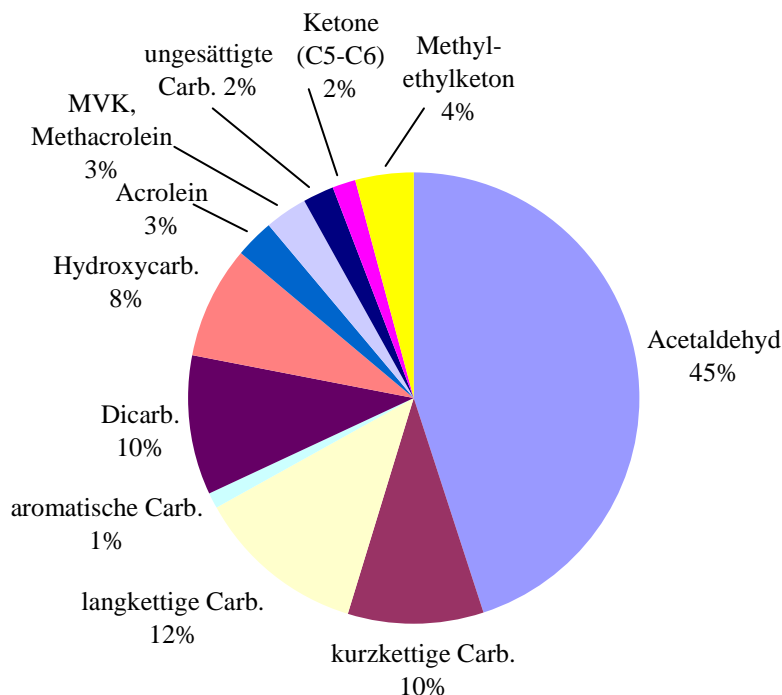


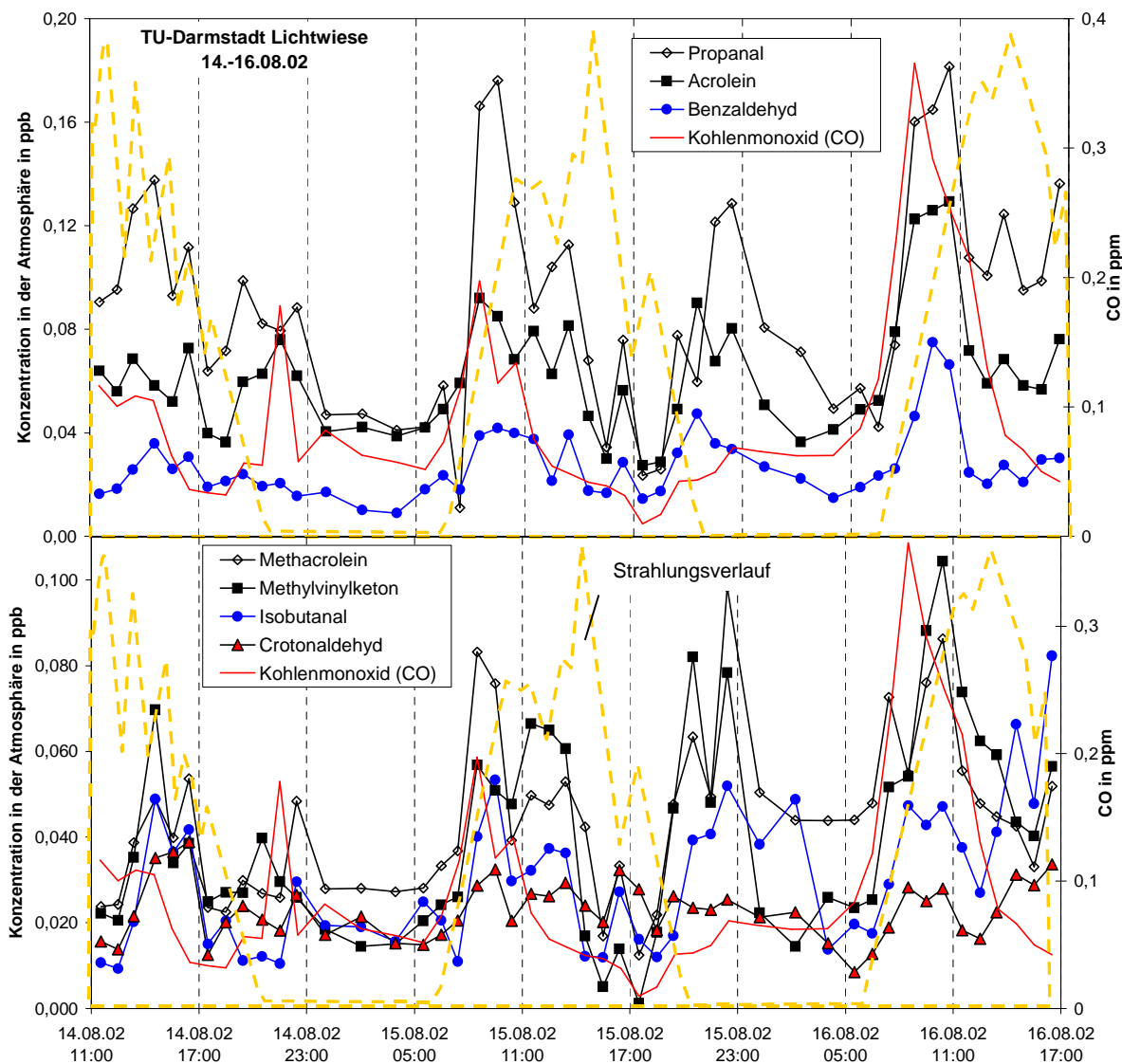
Abbildung 7-10: Meteorologische Parameter und Spurengaskonzentrationen, 14.-16.8.02.

Für den Vergleich absoluter Werte wird der von der HLUG gemessene Wert an der Woogstation verwendet, da der vorhandene CO-Monitor Probleme mit der Nulllinie aufwies. Für relative Vergleiche wurde der eigene CO-Monitor eingesetzt, da feine Veränderungen sehr stark ortsabhängig sind oder mit Zeitversatz an anderer Messstelle auftreten würden. Weiterhin zeigt Abbildung 7-9 den Tagesverlauf der Ozonkonzentration. Die Kurve zeigt im Verlauf der drei Tage eine deutliche Zunahme an Ozon und damit verbunden auch anderer Oxidantien, da deren vermehrtes Auftreten direkt mit der Erhöhung der Globalstrahlung zusammenhängt. Die Werte liegen im mittleren Bereich (10 ppb bis maximal 65 ppb). Auch bei CO lässt sich ein zunehmender morgendlicher Anstieg im Verlauf der drei Tage erkennen, dessen Ursache sich nicht direkt mit unterschiedlicher Intensität anthropogener Emissionen erklären lässt, da es sich bei allen drei Tagen um Wochentage (Mittwoch bis Freitag) handelte. Eine Erklärung könnte die leichte Verschiebung der Windrichtung von ONO-O am Morgen des 15.8. zu NO am Morgen des 16.8. sein. Genau in nordöstlicher Richtung liegt die kürzeste Entfernung zur stark befahrenen B26. Carbonylverbindungen, die vor allem am 16.8. um 7.30 Uhr einen deutlichen Konzentrationsanstieg und um 8.30 Uhr ein Konzentrationsmaximum erreichen, können somit auf anthropogene Primäremissionen zurückgeführt werden, da zu dieser Zeit aufgrund der niedrigen Ozonkonzentration und der geringen Globalstrahlung nur wenig Photochemie stattfinden konnte (vgl. CO-Maximum und Ozon-Minimum in Abbildung 7-10).



**Abbildung 7-11:** Relative Verteilung der mittleren Konzentrationen der Carbonylverbindungen in Darmstadt, Lichtwiese, 14.08.02, 11-17 Uhr.

Abbildung 7-12 zeigt einige Carbonylverbindungen, zusammen mit dem Strahlungsverlauf und dem CO-Mischungsverhältnis. Um die Herkunft einiger Analyten zu erklären, wird im Folgenden detailliert auf das Tagesprofil eingegangen. Bei den Carbonylverbindungen Acrolein, Acetaldehyd, Propanal, Methacrolein, Methylvinylketon, Isobutanal und Crotonaldehyd kann ein zu CO paralleler Anstieg zwischen 7.30 und 8.30 Uhr beobachtet werden. Aufgrund dessen können sie als primäre anthropogene Verbindungen betrachtet werden. Das deckt sich mit der Beobachtung, dass diese Carbonylverbindungen, teilweise in höheren Konzentrationen, ebenfalls bei den Messungen im Citytunnel gefunden wurden.

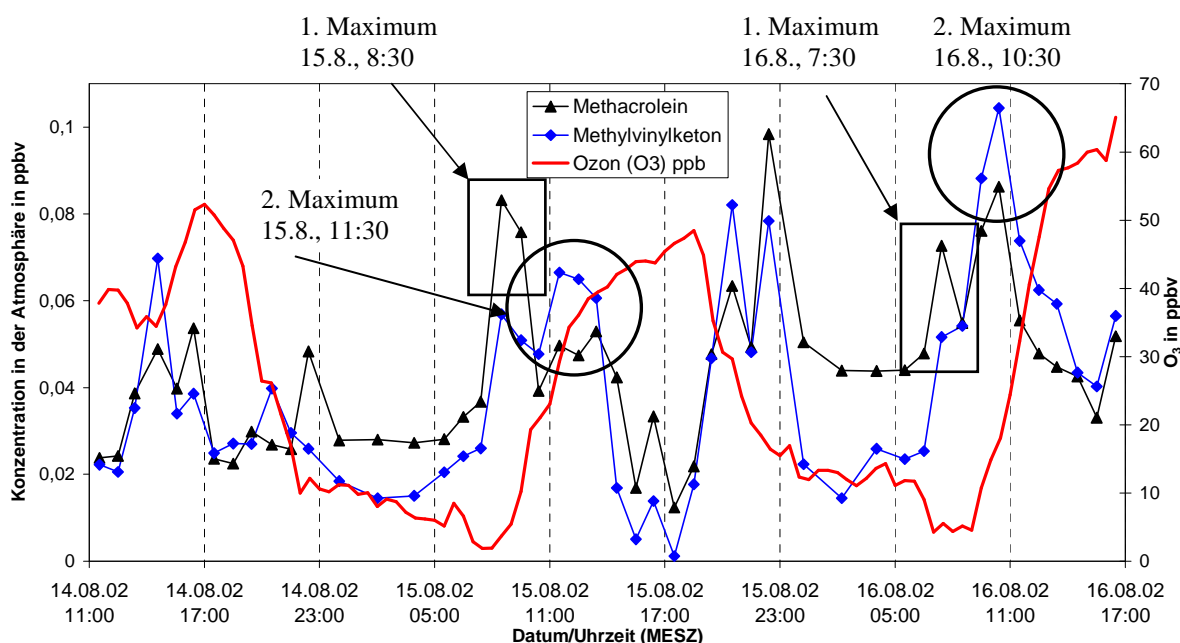


**Abbildung 7-12:** 3-Tagesprofil (14.-16.08.2002) einiger Carbonylverbindungen mit CO-Mischungsverhältnis und Verlauf der Strahlungsintensität.

Ein weiterer Grund für den starken morgendlichen Konzentrationsanstieg etlicher Carbonylverbindungen und von CO, insbesondere am 16.8., ist das Vorliegen einer Bodeninversion. Ein wichtiger Hinweis darauf sind die hohen Carbonylkonzentrationen am 15.8. nach Sonnenuntergang (ab 22.30 Uhr). Eine Bodeninversion liegt vor, wenn es am

Boden kälter ist als in den Luftschichten darüber. Die warme Luftschicht verhindert die vertikale Vermischung, dadurch kommt es zu einer Aufkonzentrierung der Spurenstoffe in Bodennähe. Wolkenfreier Himmel und geringe Windstärken begünstigen eine Bodeninversion. Die Bildung einer Bodeninversion erfolgt bei Sonnenuntergang, die Auflösung nach Sonnenaufgang. Die Verringerung des Mischungsverhältnisses fast aller Spurenstoffe um die Mittagszeit lässt sich daher nicht allein mit der zu diesem Zeitpunkt besonders starken Photochemie und dem damit verbundenen starken Abbau begründen, sondern auch mit einer verstärkten vertikalen Vermischung der Atmosphäre.

Da Methylvinylketon (MVK) und Methacrolein (MAcr) sekundär biogen, aber mit großer Wahrscheinlichkeit auch primär anthropogen emittiert werden, wird in Abbildung 7-13 eine genaue Analyse der Konzentrationsanstiege und Maxima durchgeführt, um die jeweilige Quelle zu identifizieren.



**Abbildung 7-13:** 3-Tagesprofil (14.-16.08.2002) von MVK und MAcr mit O<sub>3</sub>-Mischungsverhältnis.

Der ersichtliche Anstieg zusammen mit bekannten anthropogen emittierten Analyten wie z. B. Acrolein und Propanal (s. Abbildung 7-12) lässt eine anthropogene Quelle vermuten. Da MVK und MAcr, wie in Kapitel 7.1.1 beschrieben, auch im Tunnel nachgewiesen wurden, können sie eindeutig auch primär emittierten anthropogenen Verbindungen zugeordnet werden. Überprüft werden kann diese Aussage durch das Berechnen von Emissionsfaktoren. Aus den in dieser Arbeit gemessenen Tunnelkonzentrationen konnten mit Hilfe der beobachteten CO-Konzentration im Tunnel diese Emissionsfaktoren ( $E(RCHO)$ ) berechnet werden:

$$E(\text{MVK}) = \frac{c_{\text{Tunnel}}(\text{MVK})}{c_{\text{Tunnel}}(\text{CO})} = 9,7 \times 10^{-5} \frac{\text{ppbMVK}}{\text{ppbCO}} \quad \text{Gl. 7-1}$$

$$E(\text{MAcr}) = \frac{c_{\text{Tunnel}}(\text{MAcr})}{c_{\text{Tunnel}}(\text{CO})} = 1,1 \times 10^{-4} \frac{\text{ppbMAcr}}{\text{ppbCO}} \quad \text{Gl. 7-2}$$

Ähnliche Emissionsfaktoren wurden auch schon von BIESENTHAL AND SHEPSON 1997 im Winter gemessen. Bei einem Anstieg der CO-Konzentration von 200 ppbV bedeutet das beispielsweise einen berechneten Anstieg von MVK um ca. 20 pptV (MAcr ca. 25 pptV). Diese aus den Emissionsfaktoren berechneten Konzentrationszunahmen finden sich in dem gemessenen Anstieg am 15. und 16.8.02 von 7.30-8.30 Uhr relativ gut wieder (gemessener Anstieg am 15.8.02: MVK um ca. 30 pptV, MAcr um ca. 45 pptV, bei einem CO-Anstieg von 150 ppbV). Das Ergebnis belegt, dass es sich bei den Maxima am 15. und 16.8.02 um 8.30 Uhr primär um eine anthropogene Quelle handelt.

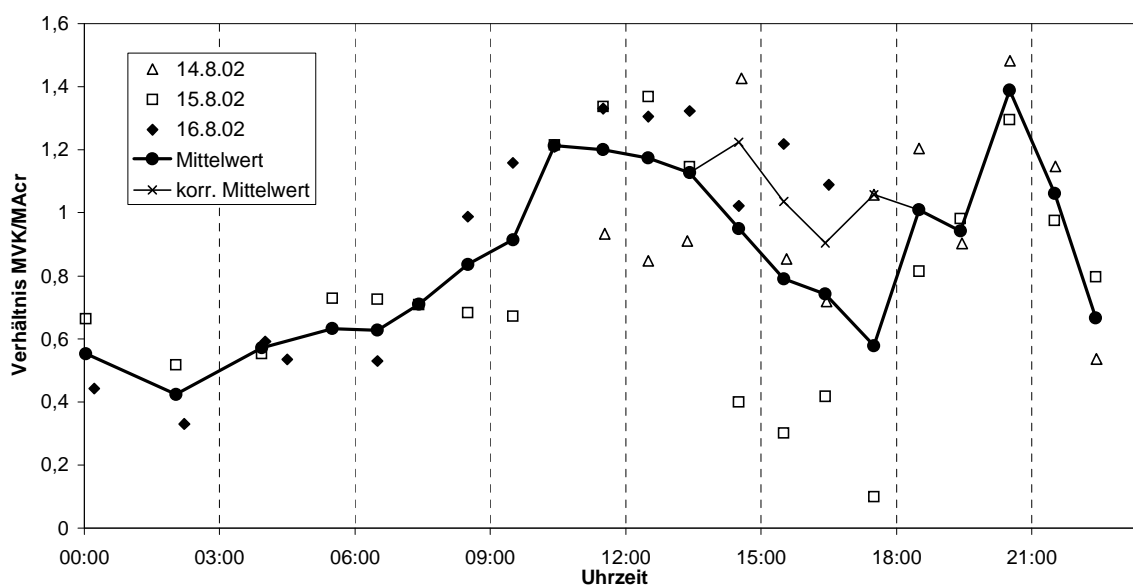
Betrachtet man die Tagesgänge von MVK und MAcr in Abbildung 7-13 genauer, so fällt auf, dass die Mischungsverhältnisse dieser beiden Analyten relativ parallel verlaufen. Weiterhin fällt auf, dass das bei den meisten Aldehyden und Ketonen sehr ausgeprägte Minimum in der Nacht (s. Abbildung 7-12) bei MVK, und vor allem bei MAcr, nicht besonders ausgeprägt ist. Tagsüber erkennt man an allen drei Tagen um ca. 17 Uhr ebenfalls Minima, deren Mischungsverhältnisse ähnlich, bzw. unter denen in der Nacht gemessenen liegen. Diese Minima treten parallel mit den Ozon-Maxima auf. Somit liegt nahe, dass diese MVK- und MAcr-Minima u. a. durch einen verstärkten Abbau durch Ozon zustandekommen (zusätzlich zum weiterhin bestehenden OH-Abbau), denn sowohl MVK als auch MAcr reagieren mit Ozon als ungesättigter Verbindungen schnell ab.

Der Grund für das parallele Verhalten von MVK und MAcr ist ihre gemeinsame Herkunft und ihr ähnliches Abbauverhalten. So erkennt man bei Methylvinylketon und bei Methacrolein am 16.8. ein zweites Maximum um 10:30 Uhr bzw. am 15.8. um 11:30 Uhr (beide Maxima in Abbildung 7-13 durch Kreise markiert). Diese können durch sekundäre Bildung aus dem biogenen Vorläufer Isopren entstehen (s. Abbildung 4-1). Ob es sich tatsächlich in erster Linie um Abbauprodukte aus Isopren handelt, lässt sich durch eine Untersuchung des Verhältnisses von MVK zu MAcr ermitteln: Das Produktverhältnis MVK/MAcr des OH-Abbaus von Isopren, beträgt unter Laborbedingungen, bei Anwesenheit von UV-Strahlung, 1,4 (TUAZON UND ATKINSON 1990). Somit ist das Verhältnis von MVK zu MAcr tagsüber zugunsten von MVK (s. Abbildung 7-14) verschoben. Zusätzlich besitzt MVK eine längere Lebensdauer bei Anwesenheit von OH-Radikalen im Vergleich zu MAcr (6,9 h im Vergleich zu 4,9 h, bei mittlerer OH Radikal-Konzentration  $2,0 \times 10^6 \text{ molec cm}^{-3}$  (ATKINSON ET AL. 1983)). Beim Abbau von Isopren mittels Ozon erhält man dagegen ein theoretisches Produktverhältnis von 0,4 (ASCHMANN UND ATKINSON 1994). Bei der Reaktion von MVK und MAcr mit Ozon hat MAcr die längere Lebensdauer: 5 d im Vergleich zu 1,1 d, bei einer mittleren Ozon-

Konzentration von ca. 90 ppbv (ATKINSON 1994). Das heißt, dass der Abbau der beiden Analyten durch Ozon nur nachts dominiert, wenn kaum OH-Radikale vorhanden sind.

Das Produktverhältnis MVK/MAcr ist folglich abhängig von der aktuellen Photochemie und von gerade aktiven Quellen. Bei reinem Isoprenabbau erwartet man tagsüber ein Verhältnis zwischen 1 und 2, da überwiegend der OH-Abbau erfolgt. Nachts dominiert dagegen der Ozonabbau, es wird ein Quotient kleiner 1 erwartet. Dieser Sachverhalt wurde bereits durch einigen Studien belegt (BIESENTHAL ET AL., 1997; STROUD ET AL., 2001; REISELL AND AREY, 2001; APEL ET AL. 2002; SPAULDING ET AL., 2003; REISELL ET AL. 2003).

In Abbildung 7-14 ist der mittlere Tagesgang des Produktverhältnisses MVK/MAcr zusammen mit den Einzelverhältnissen der drei Messtage (14.8.-16.8.02) dargestellt.



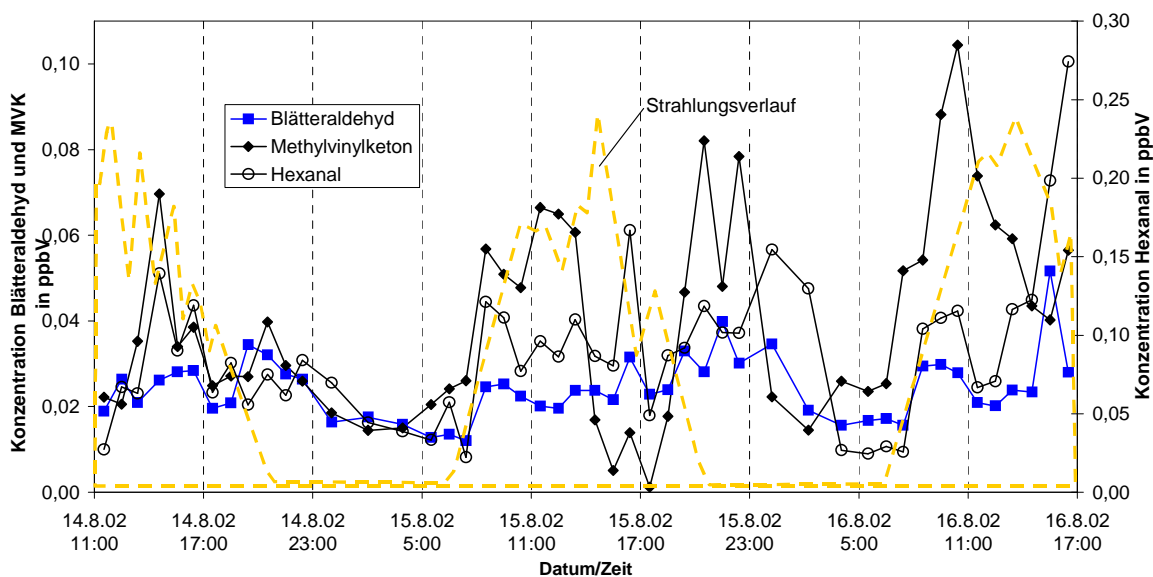
**Abbildung 7-14:** Tagesverläufe des Verhältnisses MVK/MAcr und der Mittelwert der dargestellten Werte (14.-16.08.2002).

Abbildung 7-14 zeigt, dass hier das Verhältnis MVK/MAcr, wie erwartet, tagsüber deutlich höher liegt als in der Nacht. Damit entspricht der Kurvenverlauf nahezu den oben beschriebenen Studienergebnissen. Es handelte sich dabei ausschließlich um Messungen in biogen geprägten Gebieten (STROUD ET AL., 2001; APEL ET AL., 2002; SPAULDING ET AL., 2003). Messungen, die in urbaner Umgebung stattfinden (BIESENTHAL ET AL., 1997), weisen einen deutlich anderen Kurvenverlauf auf. Die Kurven aus den rein biogen geprägten Gebieten sind allerdings, im Verhältnis zu den hier gemessenen Werten, zu einem höheren MVK/MAcr-Verhältnis verschoben. Die mittleren Tagesmaxima bei STROUD ET AL. 2001, APEL ET AL. 2002 und SPAULDING ET AL. 2003 liegen zwischen 1,5 und 2,6, die mittleren Nachtwerte bei 0,8 bis 1,3. Die in dieser Arbeit berechneten mittleren Verhältnisse liegen am Tag zwischen 0,9-1,4 und in der Nacht bei 0,4-0,7. Damit sind sie folglich mindestens 0,4 unter den in der Literatur veröffentlichten Verhältniswerten. Mögliche Gründe für diese Abweichung könnten andere Quellen (z. B. Straßenverkehr) für MAcr und MVK darstellen, die mit dominierenden MAcr-Konzentrationen das Verhältnis MVK/MAcr senken. Das im

Citytunnel gemessenen Verhältnis ( $\text{MVK}/\text{MAcr} = 0,84$ ) zeigt, dass vom Verkehr verursachte MAcr-Emissionen die MVK-Emissionen überwiegen.

Auffällig bei dem Verlauf des mittleren MVK/MAcr-Verhältnisses in Abbildung 7-14 ist das Minimum am späten Nachmittag. Für die Mittelwertbildung standen hier maximal drei Einzelwerte zu Verfügung (in den anderen genannten Studien waren es deutlich mehr). Die extreme Abweichung, vor allem am 15.8.02, macht sich infolgedessen sehr stark im Ergebnis bemerkbar. Aus diesem Grund wurden in Abbildung 7-14 für die Mittelwerte am Nachmittag zusätzlich korrigierte Mittelwerte eingeführt, die ohne die extrem niedrigen Werte vom 15.8. berechnet wurden. Man erkennt, dass ohne die Werte vom 15.8. kein extremes Minimum des MVK/MAcr-Verhältnisses entsteht. Der trotzdem zu erkennende Abfall der Verhältniskurve könnte aufgrund der hohen Ozonkonzentration entstehen (s. Abbildung 7-13), die den Abbau von MVK bevorzugt.

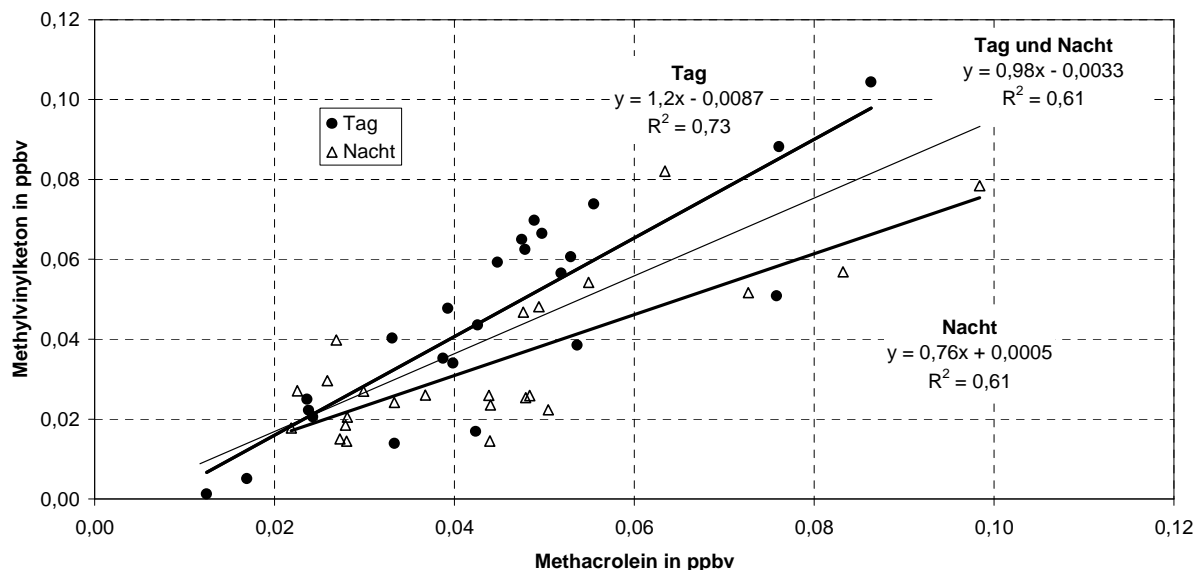
Interessant ist auch das Maximum des MVK/MAcr-Verhältnisses jeweils an beiden Abenden. Jeden Abend um die gleiche Zeit (20 bis 22 Uhr) scheint ein Luftpaket direkt aus dem Wald gekommen zu sein. Der Konzentrationsverlauf von Blätteraldehyd und Hexanal, beides biogene Analyten, bestätigt diese Annahme durch ein, wenn auch schwach ausgeprägtes Maximum (Abbildung 7-15). Der Grund dafür könnten örtlich begrenzte Winde z. B. Flurwinde sein. Flurwinde (KUTTLER 2005) entstehen, wenn es zwischen Stadt und Land, aufgrund von Temperaturunterschieden an Sommerabenden (Stadt heiß, Land kühl), zu Druckunterschieden kommt. Bodennahe Luft dringt vom Land in die Stadt, da dort niedrigerer Luftdruck herrscht. In der Stadt steigt die Luft durch die Erwärmung in die Höhe und fließt dann wieder ins Umland (Schema Flurwinde im Anhang, s. Kapitel 10.5). Genau dieses Phänomen könnte dafür verantwortlich sein, dass am Abend das MVK/MAcr-Verhältnis auf einen biogenen Wert von ca. 1,4 steigt, um dann, wie vorher beschrieben, nachts wieder abzufallen.



**Abbildung 7-15:** 3-Tagesprofil (14.-16.08.2002) von Blätteraldehyd, MVK und Hexanal.



Eine andere Methode das Verhältnis zwischen MVK und MAcr zu interpretieren, kann über deren Korrelation erfolgen (STROUD ET AL. 2001; BIESENTHAL ET AL., 1997).



**Abbildung 7-16:** Tag-, Nacht- und Gesamt-Korrelation von MVK und MAcr mit Bestimmtheitsmaßen, Regressionen und Trendlinien (14.-16.08.2002).

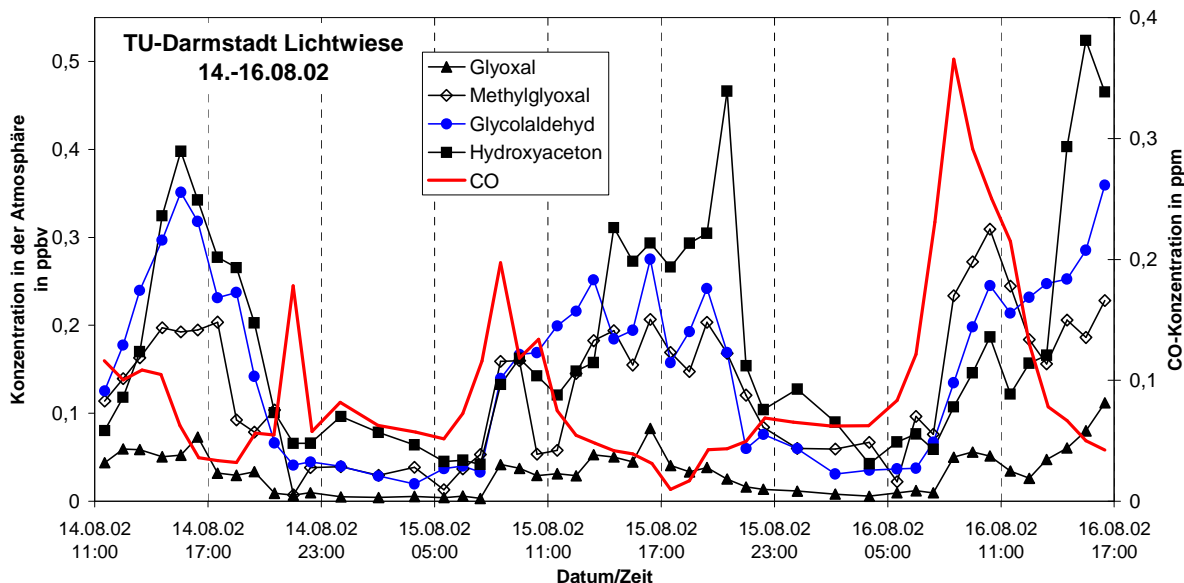
Abbildung 7-16 zeigt die Korrelation der beiden Analyten für die Tagwerte (9-18 Uhr MESZ), Nachtwerte (18-9 Uhr MESZ) und den vollständigen Datensatz. Die Bestimmtheitsmaße (Das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  entspricht bei einer einfachen Regression dem Quadrat des Pearson'schen Korrelationskoeffizienten.) (Tag:  $R^2 = 0,73$ , Nacht:  $R^2 = 0,61$ , Gesamt:  $R^2 = 0,61$ ) zeigen, dass die Konzentrationsverläufe recht gut übereinstimmen. In literaturbekannten Studien wurden jedoch höhere Bestimmtheitsmaße gefunden (Tag  $R^2 = 0,90$ , Nacht  $R^2 = 0,85$ , STROUD ET AL., 2001; Gesamt  $R^2 = 0,85$ , BIESENTHAL ET AL., 1997). Auch liegen die ermittelten Steigungen der Regressionsgeraden mit tagsüber 1,23 und nachts 0,76 deutlich niedriger, als in der Literatur beschrieben (tagsüber ~2, nachts ~1, STROUD ET AL., 2001). Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass, anders als in den beschriebenen Studien, bei denen Isopren die ausschließliche bzw. dominierende Quelle für MVK und MAcr war, hier weitere wichtige Quellen für MVK und MAcr vorhanden sind. Ist Isopren die dominante Quelle und ist jeweils eine Reaktion für die Bildung und den Abbau dominierend (so wie tagsüber die Bildung und der Abbau durch OH), so liegt ein relativ festes Verhältnis der zwei Analyten vor. Dies hat wiederum ein hohes Bestimmtheitsmaß zur Folge. Spielen weitere Quellen eine wichtige Rolle, die weder MVK und MAcr in einem festen Verhältnis emittieren noch mit konstanter Quellstärke emittieren, so wird das Bestimmtheitsmaß geringer. Emittieren die Quellen über den gesamten Tag, so verändert sich das MVK/MAcr Verhältnis, bzw. die Steigung im Korrelationsdiagramm.

Rein biogener Herkunft sind MVK und MAcr an der Lichtwiese nicht, dazu sind das in dieser Arbeit ermittelte Verhältnis und die Bestimmtheitsmaße zu niedrig. Ursache hierfür ist die

immer wieder leicht wechselnde Windrichtung. Die biogenen und anthropogenen Anteile variieren mit der Tageszeit.

Vom eben diskutierten MVK und MAcr soll nun der Blick auf deren Oxidationsprodukte gelenkt werden. Die direkten Folgeprodukte von MVK sind, wie in Abbildung 4-1 gezeigt, Glykolaldehyd und Methylglyoxal und nach einem weiteren Reaktionsschritt Glyoxal. Aus MAcr entstehen Hydroxyaceton und Methylglyoxal. Auch diese Oxidationsprodukte eignen sich für eine Quellenanalyse.

Von Glyoxal, Methylglyoxal, Glykolaldehyd und Hydroxyaceton wurde, wie von ihren Edukten MVK und MAcr, bei der Messung an der TU-Lichtwiese vom 14.-16.08.2002 ein 3-Tagesprofil aufgenommen (Abbildung 7-17). Zum Vergleich mit anthropogenen Primäremissionen und damit auch zur Quellen-Einordnung der beschriebenen Analyten wurde auch die Konzentration von CO in der Abbildung mit angegeben. Auch diese Analyten können primär anthropogen emittiert werden, das hat die in dieser Arbeit durchgeführte Tunnelmessung gezeigt (Kapitel 7.1.1). In erster Linie entstehen diese Substanzen aber in der Atmosphäre aus ihren biogenen und anthropogenen Vorläufern (Kapitel 4.1.2). Im 3-Tagesprofil (Abbildung 7-17) beginnen die morgendlichen Anstiege der vier Analyten um eine Stunde versetzt im Vergleich zu den anthropogenen Primäremissionen, wie z. B. Aceton (um 7.30 Uhr). Der spätere Anstieg der Konzentrationen zeigt, dass diese Carbonylverbindungen erst in der Atmosphäre gebildet werden müssen. Es handelt sich also um sekundär anthropogene Carbonylverbindungen. Methylglyoxal wird dagegen in messbaren Mengen auch primär anthropogen gebildet, was den etwas früheren Anstieg im Vergleich zu den anderen Analyten erklärt. Maxima der Mischungsverhältnisse der vier Analyten wurden vormittags ausschließlich am 16.8.09 beobachtet. Vermutlich sind die dabei gemessenen Analyten sekundär anthropogener Herkunft, da die Konzentrationsmaxima um eine Stunde bzw. zwei Stunden im Verhältnis zu CO verschoben sind. Danach fallen die Konzentrationen wieder, um ab ca. 13.30 Uhr (15. und 16.8.) wieder anzusteigen. Die höchsten Mischungsverhältnisse für alle vier untersuchten Analyten werden somit zwischen Nachmittag und Abend gemessen. Da hier zeitgleich kaum CO nachgewiesen werden konnte, stammen diese Emissionen in erster Linie aus sekundären biogenen Quellen.



**Abbildung 7-17:** 3-Tagesprofil (14.-16.08.2002) von Glyoxal, Methylglyoxal, Glykolaldehyd, Hydroxyaceton und 1-Stunden-Mittelwerte von CO.

Bei Betrachtung der Abbildung 7-17 fallen neben den unterschiedlichen Maxima auch die differierenden absoluten Konzentrationen der vier Analyten auf. Die Erklärung liegt in den stark voneinander abweichenden Lebensdauern der Analyten in der Atmosphäre (Tabelle 7-7). Hydroxyaceton besitzt die längste Lebensdauer und weist somit auch die höchsten Mischungsverhältnisse auf (s. Abbildung 7-17).

**Tabelle 7-7:** Lebensdauer einiger Carbonylverbindungen von SPAULDING ET AL. 2003.

Für die Berechnung der Lebensdauer wurde der OH-Abbau ( $[\text{OH}] = 9\text{E-}06 \text{ Radikale cm}^{-3}$ ) und die Photolyse (Strahlung basierend auf Breitengrad  $0\text{-}60^\circ\text{N}$ ) berücksichtigt.

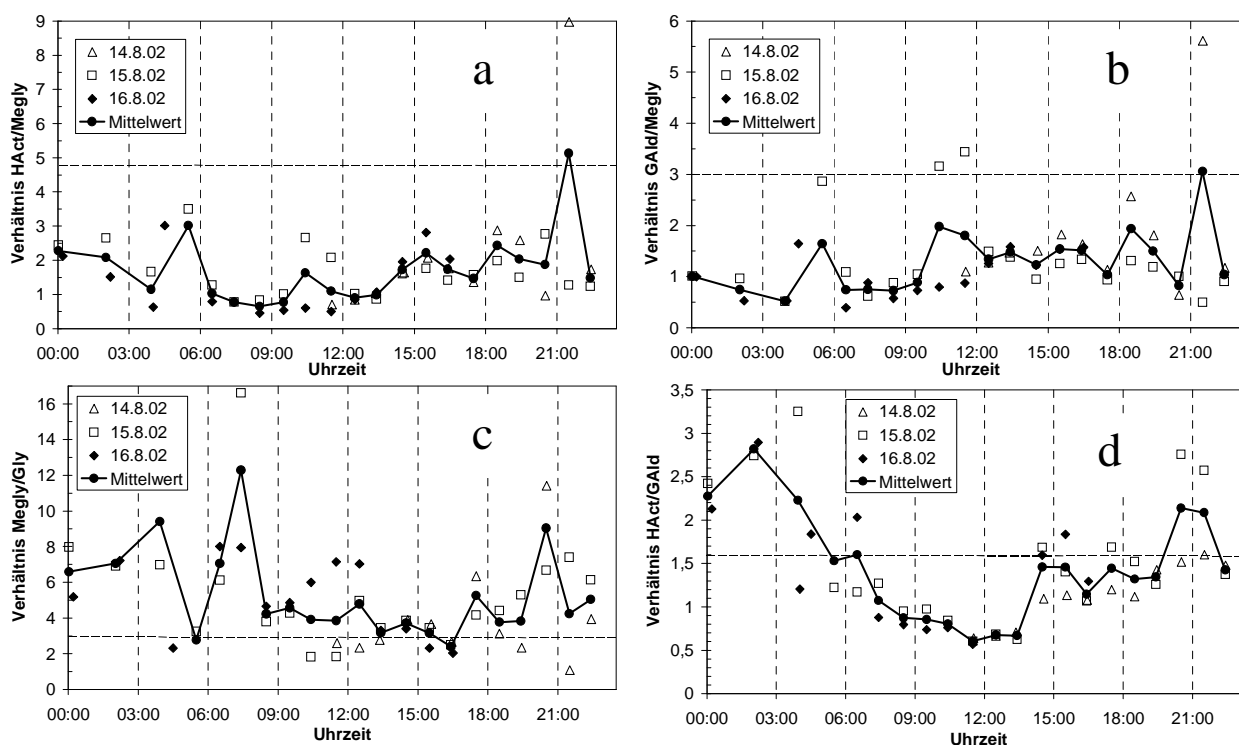
Verbindung	Lebensdauer in h
MVK	1,6-2,5
MAcr	0,92-1,1
Glykolaldehyd	2,7
Hydroxyaceton	9,8
Methylglyoxal	0,94-1,5
Glyoxal	1,5-1,7

Überprüfen lassen sich die Aussagen über eine biogene und anthropogene Zuordnung der vier Analyten, indem man auch hier aus den Messungen die Verhältnisse der Carbonylverbindungen bestimmt und mit berechneten Verhältnissen vergleicht. Aus den Reaktionsausbeuten (SPAULDING ET AL. 2003) und der Lebensdauer (Tabelle 7-7) können theoretische Verhältnisse berechnet werden, wenn man davon ausgeht, dass keine anderen

Verluste, wie z. B. Deposition, eine Rolle spielen und alle beteiligten Substanzen nur aus Isopren entstehen.

Für das Verhältnis Hydroxyaceton/Methylglyoxal (HAct/Megly) erhält man bei reinem Isoprenabbau einen Wert von 4,8. Für das Verhältnis Glykolaldehyd/Methylglyoxal (GAlD/Megly) einen Wert von 3 und für Methylglyoxal/Glyoxal (Megly/Gly) ebenfalls den Quotienten 3 (SPAULDING ET AL. 2003). Aus den Verhältnissen HAct/Megly und GAlD/Megly lässt sich das Verhältnis Hydroxyaceton/Glykolaldehyd (HAct/GAlD) berechnen. Es beträgt 1,6. Hierbei muss jedoch berücksichtigt werden, dass alle Verhältniszahlen nur tagsüber und für den Gleichgewichtszustand gelten.

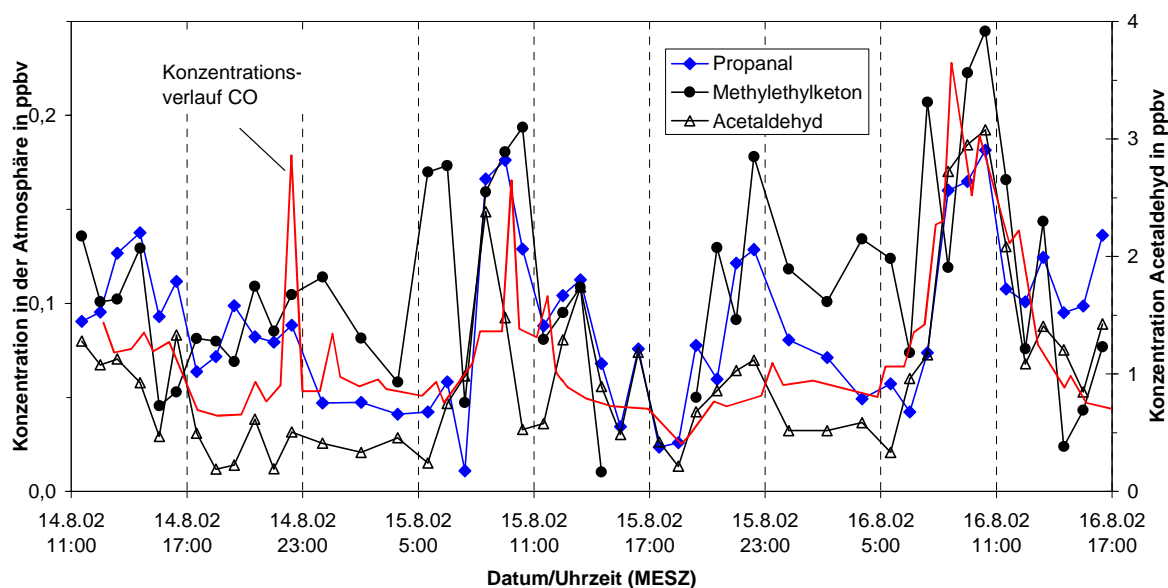
In der nachfolgenden Abbildung 7-18 sind die mittleren Tagesgänge der oben beschriebenen Produktverhältnisse zusammen mit den Einzeltagesverhältnissen der in dieser Arbeit durchgeführten 3-Tagesmessung (14.8.-16.8.02) und ihr berechnetes Verhältnis (gestrichelte Linie) dargestellt.



**Abbildung 7-18:** Tagesverläufe der mittleren Verhältnisse der Isopren Photooxidationsprodukte (14.-16.08.2002). (a) HAct/Megly, (b) GAlD/Megly, (c) Megly/Gly, (d) HAct/GAlD. Die gestrichelte Linie markiert jeweils das berechnete theoretische Verhältnis (SPAULDING ET AL. 2003).

Im Diagramm a und b in Abbildung 7-18 wird das berechnete theoretische Verhältnis bei den eigenen Messwerten nicht erreicht. Die gemessenen Werte für HAct/Megly bewegen sich tagsüber zwischen 1 und 2,5 (statt berechnet 4,8). Für GAlD/Megly werden tagsüber Werte zwischen 1 und 2 gemessen (berechnet 3). Die gemessenen Verhältnisse sind also deutlich kleiner als die theoretisch berechneten. Der Grund hierfür könnte sein, dass, wie auch schon

in Kapitel 7.1.4 vermutet, weitere Methylglyoxalquellen vorhanden sind. Eine andere Möglichkeit wäre ein zusätzlicher Abbau von Hydroxyaceton und Glykolaldehyd. Die Verhältnisse, die am besten mit den theoretischen Werten übereinstimmen, werden bei allen vier Diagrammen am Nachmittag erreicht, die fast ausschließlich auf biogene Emissionen zurückzuführen sind (sehr geringe CO-Konzentration zu diesem Zeitpunkt). Bei den Diagrammen a und b wird der theoretische Wert um ca. 21 Uhr, während Flurwinde (s. o.) biogene Waldluft an die Lichtwiese brachten, sogar erreicht. Zwischen 6 und 12 Uhr ist das Verhältnis Megly/Gly (Diagramm c) deutlich größer als der theoretische Wert, was wiederum auf weitere (anthropogene) Methylglyoxalquellen schließen lässt. Besonders die Kurve der schwarzen Rauten (Werte vom 16.8.02) in Abbildung 7-18 zeigen hohe Verhältnisse (von 4,5 bis 8) zwischen 6.30 und 12.30 Uhr. Dies lässt sich dadurch erklären, dass zu dieser Zeit sehr hohe CO-Werte und hohe Konzentrationen weiterer anthropogener Analyten bestimmt wurden. Bestätigt werden diese Ergebnisse auch in Diagramm d. Zwischen 14.30 und 18.30 Uhr wird das berechnete theoretische Verhältnis fast erreicht. Diese nur zum Teil übereinstimmenden Ergebnisse zeigen, dass es durchaus realistisch ist aufgrund bestimmter Verhältniszahlen Einschätzungen bezüglich der Quelle von Carbonylverbindungen zu machen.



**Abbildung 7-19:** 3-Tagesprofil (14.-16.08.2002) von Propanal, Methylethylketon und Acetaldehyd, TU-Darmstadt, Lichtwiese.

Parallel zu den oben besprochenen Analyten wurden eine ganze Reihe weiterer Carbonylverbindungen bestimmt, die nicht aus Isopren entstehen. Mit Hilfe des Konzentrationsverlaufs von CO wurde versucht, die verbleibenden Substanzen ihrer Herkunft nach einzuordnen. In Abbildung 7-19 sind einige Carbonylverbindungen dargestellt, die aufgrund des ähnlichen Konzentrationsverlaufs zu CO, bzw. parallel auftretenden Peaks, als

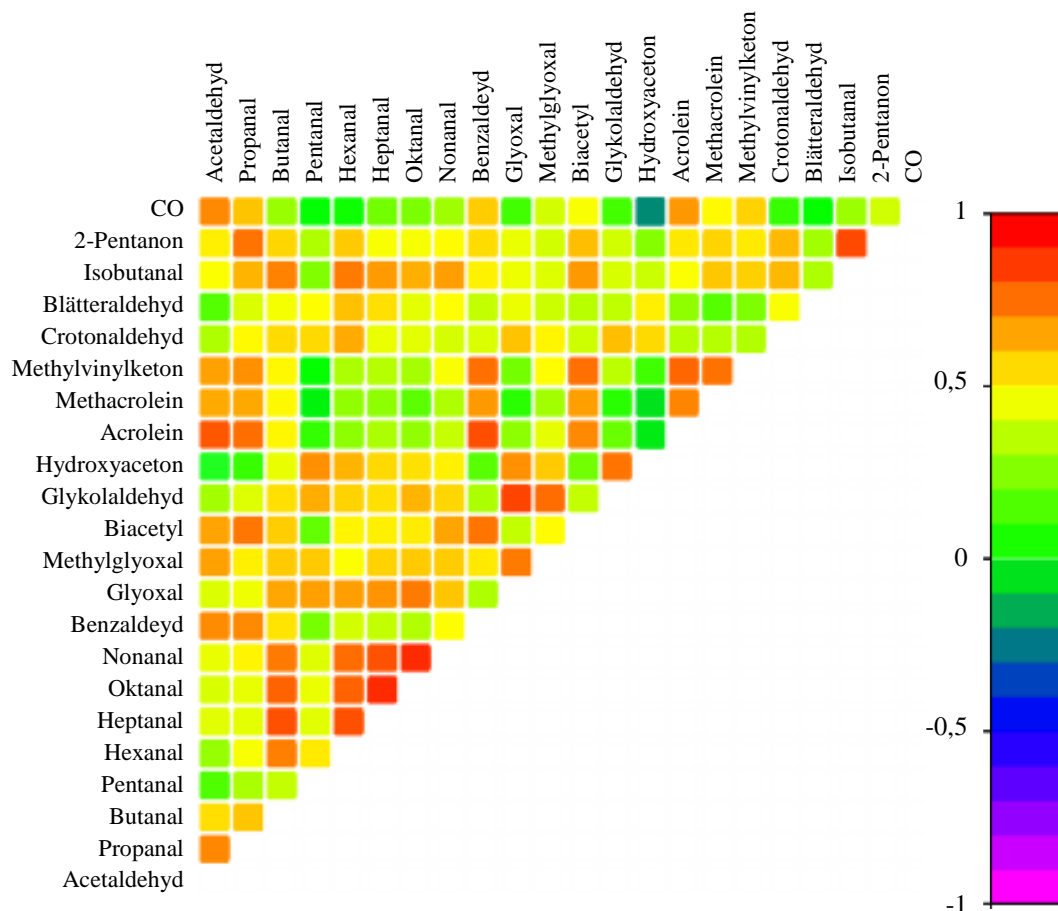
anthropogene Analyten eingestuft werden können. Es wurde dabei so vorgegangen, dass solche Substanzen als anthropogen eingestuft wurden, die genau wie CO ihr größtes Maximum am 16.8.02 um ca. 8.30 Uhr haben und ihr Minimum am 15.8.02 um ca. 17.30 Uhr. Diese Bedingungen passten zu Methylethylketon, Acetaldehyd und Propanal, und auch zu Acrolein und Benzaldehyd (s. Abbildung 7-12), die aus diesem Grund als anthropogen angesehen wurden. Als biogen wurden Hexanal, Nonanal und Blätteraldehyd eingeordnet. Sie weisen weder das oben beschriebene Maximum, noch das Minimum auf (s. Abbildung 7-15).

Die Frage, welche Substanz sich ähnlich verhält wie eine andere, lässt sich auch rein mathematisch, nämlich durch Berechnung von Korrelationskoeffizienten beantworten. In Abbildung 7-20 sind die Korrelationskoeffizienten sämtlicher gemessener Aldehyde und Ketone sowie CO in einem farbigen Diagramm dargestellt. Alle Korrelationsdaten und Formeln sind vollständig im Anhang (Kapitel 10.5) zu finden.

Um das Diagramm 2-dimensional darzustellen, wurden die berechneten Korrelationskoeffizienten mit Farben codiert, die rechts an der Farbskala abzulesen sind. Die Ergebnisse der Korrelationskoeffizientberechnungen sind in den Schnittpunkten der senkrechten und waagrechten Linien zweier Verbindungen enthalten. Ein Beispiel: um den Korrelationskoeffizienten von Glyoxal und Glykolaldehyd zu erhalten, folgt man der Linie ausgehend von Glyoxal auf der x-Achse bis zum Schnittpunkt mit der Linie ausgehend von Glykolaldehyd auf der y-Achse. Die Farbe im Bereich des Schnittpunkts (in diesem Fall rot) zeigt die Höhe des berechneten Korrelationskoeffizienten und kann an der Farbskala abgelesen werden (hier 0,9). Die Korrelationen der Substanzen mit sich selbst, deren Koeffizienten 1 betragen, wurden aus dem Diagramm entfernt, da sie keine atmosphärenchemische Bedeutung haben.

Aus Vergleichen mit den Konzentrations- und Korrelationsdiagrammen, wurden sehr gute Korrelationen bei einem Koeffizienten  $> 0,8$  (entspricht den Rottönen) festgestellt und gute Korrelationen bei Koeffizienten zwischen 0,6 und 0,8 (entspricht den Orangetönen). Korrelationen  $< 0,6$  können nur noch Tendenzen wiedergeben.

Das Diagramm in Abbildung 7-20 zeigt sehr einheitliche Korrelationskoeffizienten R der Carbonylverbindungen untereinander. Die Mehrheit der Werte liegt zwischen  $R = 0,4$  und  $0,6$ . Dies lässt sich durch die Tatsache erklären, dass bei relativ einheitlichen Windrichtungen gemessen wurde. Hingegen existieren nur wenige Koeffizienten zwischen  $R = -0,2$  und  $+0,2$ . Dies ist der Bereich, in dem eine Korrelation ausgeschlossen werden kann.



**Abbildung 7-20:** Darstellung aller Korrelationskoeffizienten sämtlicher gemessener Aldehyde, Ketone und CO, Messung vom 14.-16.08.02 an der TU-Darmstadt, Lichtwiese.

Im Diagramm (Abbildung 7-20) sind zusätzlich die Korrelationen jedes einzelnen Analyten mit CO angegeben. Die höchsten Koeffizienten ( $R > 0,6$ ) erreichen Acetaldehyd, Acrolein, Benzaldehyd und Propanal. Die schlechtesten Korrelationen ( $R < 0,2$ ) mit CO ergeben sich mit Pentanal, Hexanal, Glyoxal, Glykolaldehyd, Hydroxyaceton und Blätteraldehyd. Somit können die oberen vier Carbonylverbindungen als eher anthropogen und die unteren sechs als in erster Linie biogen bezeichnet werden.

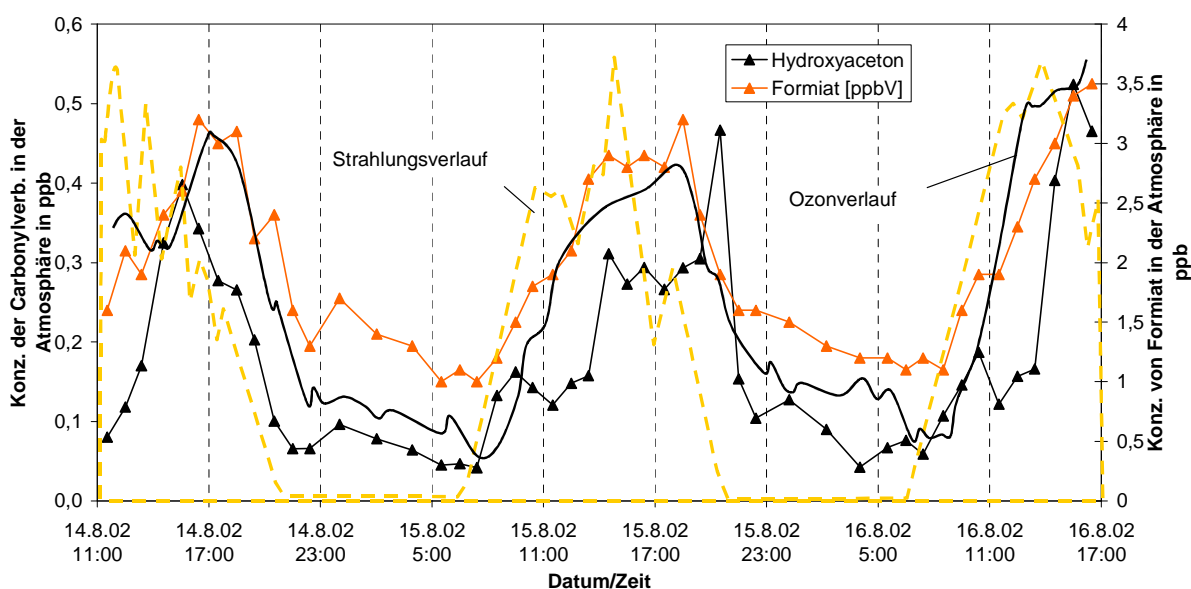
Über die Korrelationen der Carbonylverbindungen untereinander (Abbildung 7-20) bietet sich eine Strukturierung der Analyten in Gruppen an. Hierbei kann man zwischen primären und sekundären anthropogenen Carbonylverbindungen unterscheiden. Die Leitsubstanz für primäre anthropogene Emissionen ist Acrolein (s. Kapitel 7.1.1). Acrolein korreliert sehr gut ( $R = 0,8 - 1$ ) mit Benzaldehyd und Acetaldehyd und gut ( $R = 0,6 - 0,8$ ) mit Biacetyl, Propanal, Methacrolein und Methylvinylketon. Propanal, die Leitsubstanz für sekundär emittierte Verbindungen, korreliert gut mit 2-Pentanon und Isopropanal, die damit ebenso sekundär anthropogener Herkunft sind. Folgende Tabelle fasst die eben besprochenen Ergebnisse noch einmal zusammen.

**Tabelle 7-8:** Zusammenfassung der Ergebnisse aus Abbildung 7-20.

	biogen	anthropogen
primär	Blätteraldehyd, Hexanal, (Heptanal, Oktanal, Nonanal)	Acrolein, Benzaldehyd, Acetaldehyd, Biacetyl, Methacrolein, Methylvinylketon, (Methylglyoxal)
sekundär	Pentanal, Hexanal, Glyoxal, Glykolaldehyd, Hydroxyaceton, Methylglyoxal	Biacetyl, Propanal, 2-Pentanon, Isobutanal, Methylglyoxal

Die hier beschriebenen Ergebnisse und Einteilung passen in erster Linie zu dieser 3-Tagesmessung an der Lichtwiese. Zwei weitere Darstellungen aller Korrelationskoeffizienten (s. Abbildung 7-29 und Abbildung 7-47) zeigen im Folgenden, dass diese Ergebnisse nicht von äußeren Gegebenheiten wie Messort und Windrichtung unabhängig sind.

Am Schluss der Betrachtung dieses 3-Tagesprofils soll ein Vergleich mit den parallel aufgenommenen Tagesprofilen der Carbonsäuren stehen, die von Helge Kramberger aufgenommen wurden (KRAMBERGER-KAPLAN 2003). Carbonsäuren sind u. a. langlebige Abbauprodukte der Carbonylverbindungen (s. Kapitel 4.1.4). Für den Vergleich von Carbonsäuren mit den Aldehyden und Ketonen wurden zwei der wichtigsten Carbonsäuren, bzw. Dicarbonsäuren, ausgesucht: Zum einen Formiat und zum anderen Oxalat.



**Abbildung 7-21::** Vergleich von Formiat (KRAMBERGER-KAPLAN 2003) mit Ozon und Hydroxyaceton, 3-Tagesprofil (14.-16.08.2002), TU-Darmstadt, Lichtwiese.

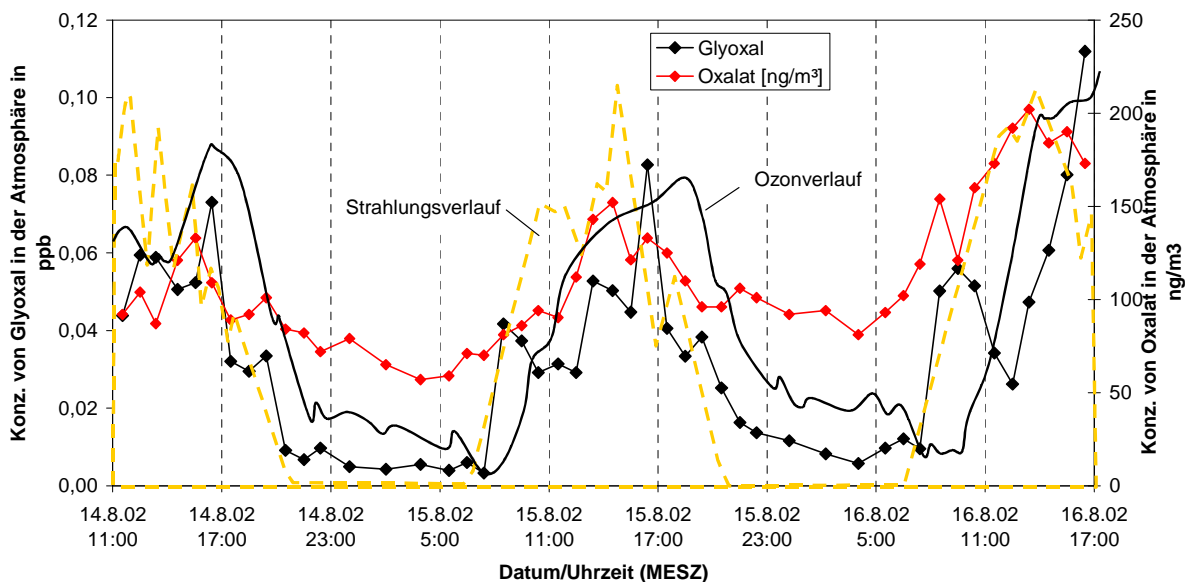
Formiat und Hydroxyaceton besitzen ein sehr ähnlich ausgeprägtes Tagesprofil (s. Abbildung 7-21), mit einem deutlichen Minimum in der Nacht, einem schnellem Anstieg am Morgen und einem ausgeprägtem Maximum am Nachmittag. Ein deutlicher Unterschied liegt darin,



dass zwischen den Tag- und Nachtwerten bei Hydroxyacetone ein Faktor von ca. 8 liegt, bei Formiat gehen die Nachtwerte nur auf ein Drittel der Tagwerte zurück. Was sind die Gemeinsamkeiten von Formiat und Hydroxyacetone, die den ähnlichen Kurvenverläufen zugrunde liegen Beide Substanzen sind in erster Linie sekundäre Analyten, d. h. sie werden aus ihren Vorläufern erst in der Atmosphäre generiert. Das ist auch der Grund, warum die Konzentrationen der Analyten erst am Nachmittag ein Maximum erreichen. Sie besitzen beide in der Atmosphäre eine lange Lebensdauer.

Hydroxyacetone und Formiat erreichen bei diesem 3-Tagesprofil das höchste Bestimmtheitsmaß ( $R^2 = 0,66$ ) zwischen Carbonsäure und Carbonylen. Korreliert man Formiat und Hydroxyacetone mit Ozon, so beträgt das Bestimmtheitsmaß bei der Korrelation Ozon/Formiat 0,85, bei Hydroxyacetone/Ozon 0,58. Die Abhängigkeit von der Ozonkurve, wie sie bei Formiat im Gegensatz zu Hydroxyacetone zu finden ist, deutet auf einen Bildungsmechanismus hin, der mit Ozon in Zusammenhang steht und ist somit keine Gemeinsamkeit.

Als zweites soll hier Oxalat mit Glyoxal verglichen werden (s. Abbildung 7-22). Das hat folgenden Hintergrund: Im Gegensatz zu Formiat, existieren bei Oxalat schon postulierte Bildungsmechanismen (WARNECK 2003). Ausgehend von Acetylen läuft ein Mechanismus über Glyoxal zum Oxalat, allerdings nur in der Flüssigphase (z. B. in einer Wolke). Ein Mechanismus in der Gasphase ist unbekannt.



**Abbildung 7-22:** Vergleich von Oxalat (KRAMBERGER-KAPLAN 2003) mit Glyoxal, 3-Tagesprofil (14.-16.08.2002), TU-Darmstadt, Lichtwiese.

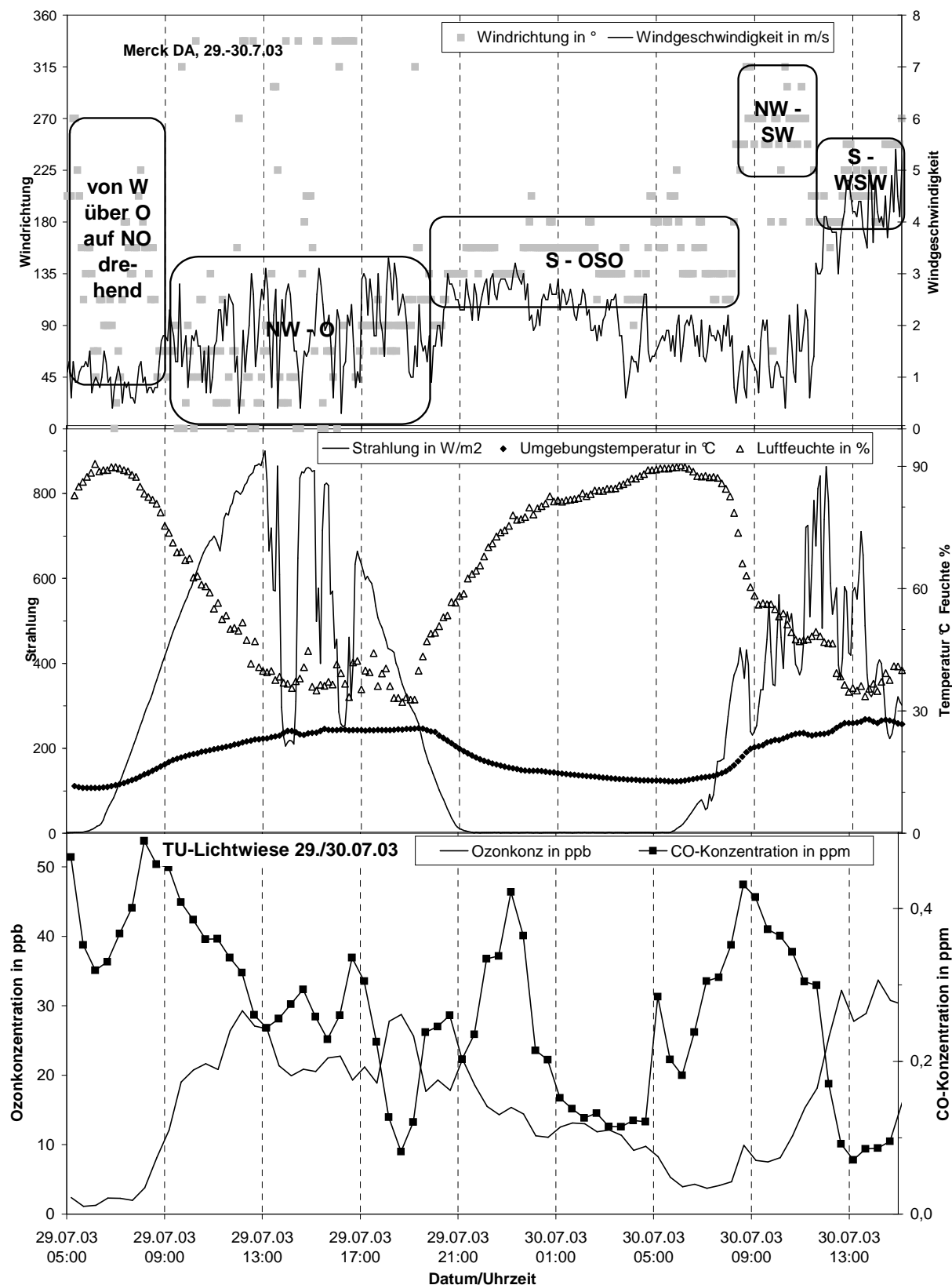
Das Bestimmtheitsmaß zwischen Glyoxal und Oxalat beträgt nur  $R^2 = 0,41$ . Trotzdem zeigen beide Tagesprofile interessante Gemeinsamkeiten, z. B. eine Reihe von zeitlich gleichen Maxima. Außer dem schon beim Formiat erwähnten Tagesgang ist den beiden Analyten auch

der charakteristische Anstieg von Tag zu Tag gemein, allerdings mit weniger deutlichen Abfällen in den Nachtstunden bei der Oxalsäure gegenüber Glyoxal.

### 7.2.2 Messung vom 29.-30.07.2003

Die zweitlängste zeitlich hochaufgelöste, kontinuierliche Messung wurde im Juli 2003 über einen Zeitraum von 34 Stunden durchgeführt. Auch hier wurden parallel 30 Carbonylverbindungen bestimmt. Das Probenahmeintervall lag bei einer Stunde, bzw. zwischen 23 Uhr und 5 Uhr bei zwei Stunden. Die in Kapitel 6.2 beschriebene teilautomatisierte Sammelsteuerung kam auch bei dieser Messung zum Einsatz.

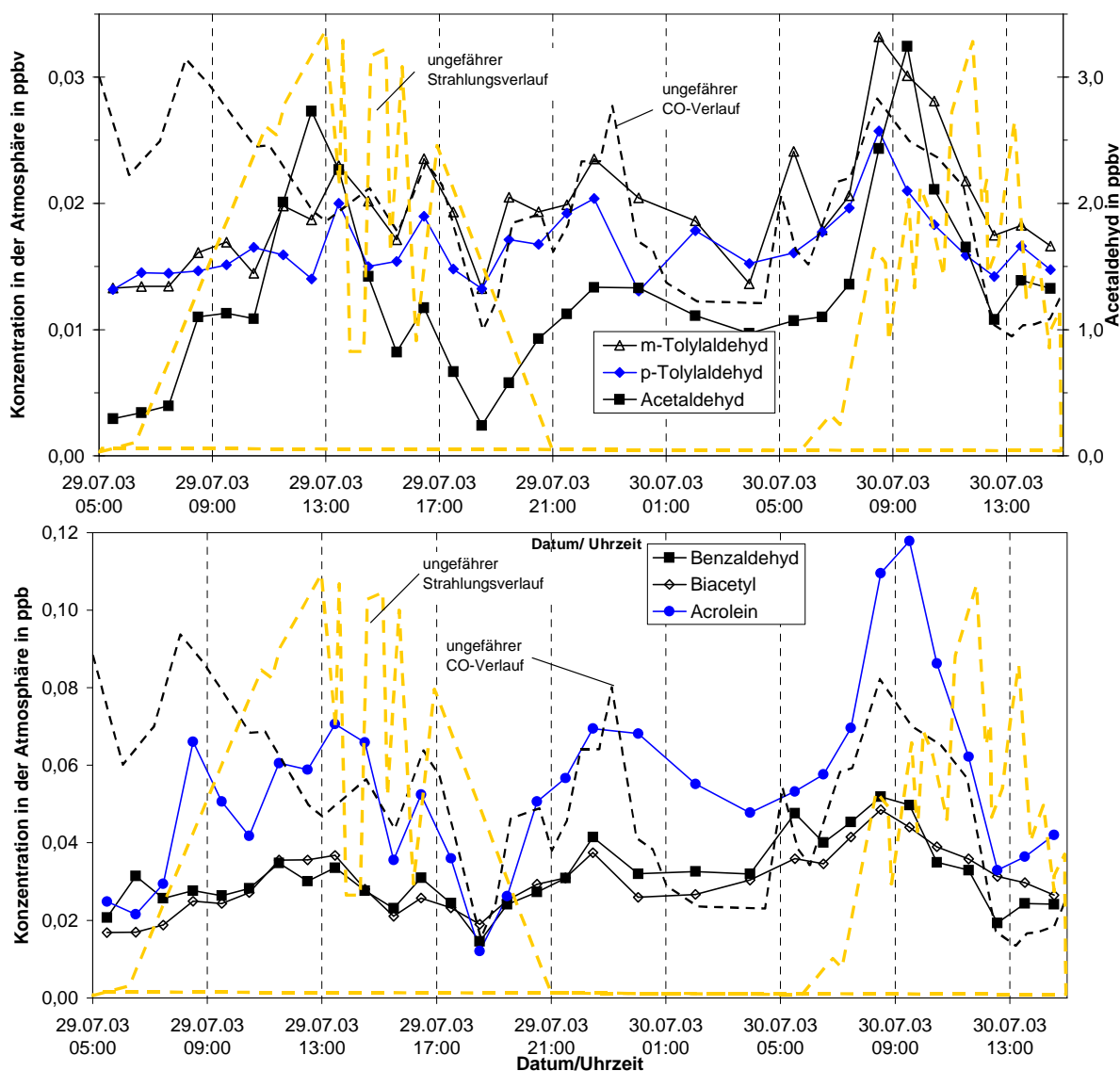
Bei den zwei Messtagen handelte es sich um Sommertage, mit wenig Bewölkung am 29.7. und etwas stärkerer Bewölkung am 30.7. Am Ende der Messperiode kam es zu leichten Schauern. Im Gegensatz zur stabilen Wetterlage mit relativ einheitlicher Windrichtung beim 3-Tagesprofil (s. Kapitel 7.2.1), war diese Messung von wechselnden Windrichtungen geprägt (s. Abbildung 7-23, erstes Diagramm). Im zweiten Diagramm in Abbildung 7-23 ist der Strahlungsverlauf, der Verlauf der Temperatur und der relativen Feuchte während der zwei Messtage dargestellt. Man erkennt, dass die Strahlung am zweiten Messtag deutlich niedriger war, als am ersten Messtag. Die Temperatur lag mit maximal 28°C am zweiten Tag dagegen etwas höher als am ersten Messtag mit 26 °C. Aufgrund der wechselnden Windrichtungen ist in diesem Fall ein gemischtes Analyspektrum sehr wahrscheinlich. Aus westlichen Richtungen sind anthropogene Emissionen zu erwarten, aus östlichen Richtungen eher biogene (s. Kapitel 7.2). Diese Annahme soll im Folgenden anhand unterschiedlicher Analyten überprüft werden. Einen ersten Hinweis für eine Bewertung bezüglich der Herkunft der Aldehyde und Ketone kann die durchschnittliche Höhe des gemessenen CO-Wertes geben. Für den Vergleich mit dem CO-Wert der 3-Tagesmessung im August 2002 (s. Kapitel 7.2.1) wurde der von der HLUG gemessene CO-Werte am Woog herangezogen. Der mittlere CO-Wert betrug dort für die Messung im Juli 2003 0,227 ppm und liegt damit nur etwas tiefer als der mittlere CO-Wert während der Messung im August 2002 (0,249 ppm) (s. Kapitel 7.2.1), gemessen an der gleichen Stelle. Anhand dieser Werte kann somit keine Bewertung bzgl. biogener oder anthropogener Herkunft vorgenommen werden. Die an der Lichtwiese gemessenen CO-Werte werden nur bzgl. ihres Verlaufs in die Auswertung mit einbezogen, da der CO Analysator wegen Problemen mit dem Nullniveau keine verlässlichen absoluten Werte anzeigte. Die Abbildung 7-23 unten zeigt den Tagesverlauf der Ozon- und CO-Konzentration, gemessen an der TU-Lichtwiese. Es wurden niedrigere Ozon-Werte gemessen (10 ppb bis maximal 30 ppb) als im zuvor beschriebenen 3-Tagesprofil.



**Abbildung 7-23:** Atmosphärenchemische und meteorologische Parameter, 29.-30.7.03.

In Abbildung 7-24 oben sind die Tagesverläufe von m- und p-Tolylaldehyd zusammen mit Acetaldehyd dargestellt. („Ungefähr“ soll hier und in den folgenden Abbildungen bedeuten, dass die Verläufe ohne Skala angegeben sind.) Die Tolylaldehyde sind Abbauprodukte von

Xylen. Xylole werden u.a. als Antiklopfmittel den Kraftstoffen beigemischt. Sie sind daher anthropogener Natur, können aber primär oder sekundär emittiert werden (Oxidation kann während der Verbrennung oder in der Atmosphäre stattfinden). Generell kommen sie nur in relativ geringen Konzentrationen vor (unter 0,05 ppt). Im Gegensatz zu der Messung im August 2002 konnten hier alle drei Tolyaldehyde (abgebildet sind aber nur zwei) bestimmt werden. Die höheren Konzentrationen bei dieser Messung deuten auf stärkere anthropogene Einflüsse hin. Die Konzentrationen bewegen sich allerdings nahe der Nachweisgrenze. Eine gute Übereinstimmung zeigt sich erwartungsgemäß mit CO und Acetaldehyd. In einzelnen Proben konnte auch ein Xylolaldehyd, ein Abbauprodukt von einem Trimethylbenzol, quantitativ nachgewiesen werden.

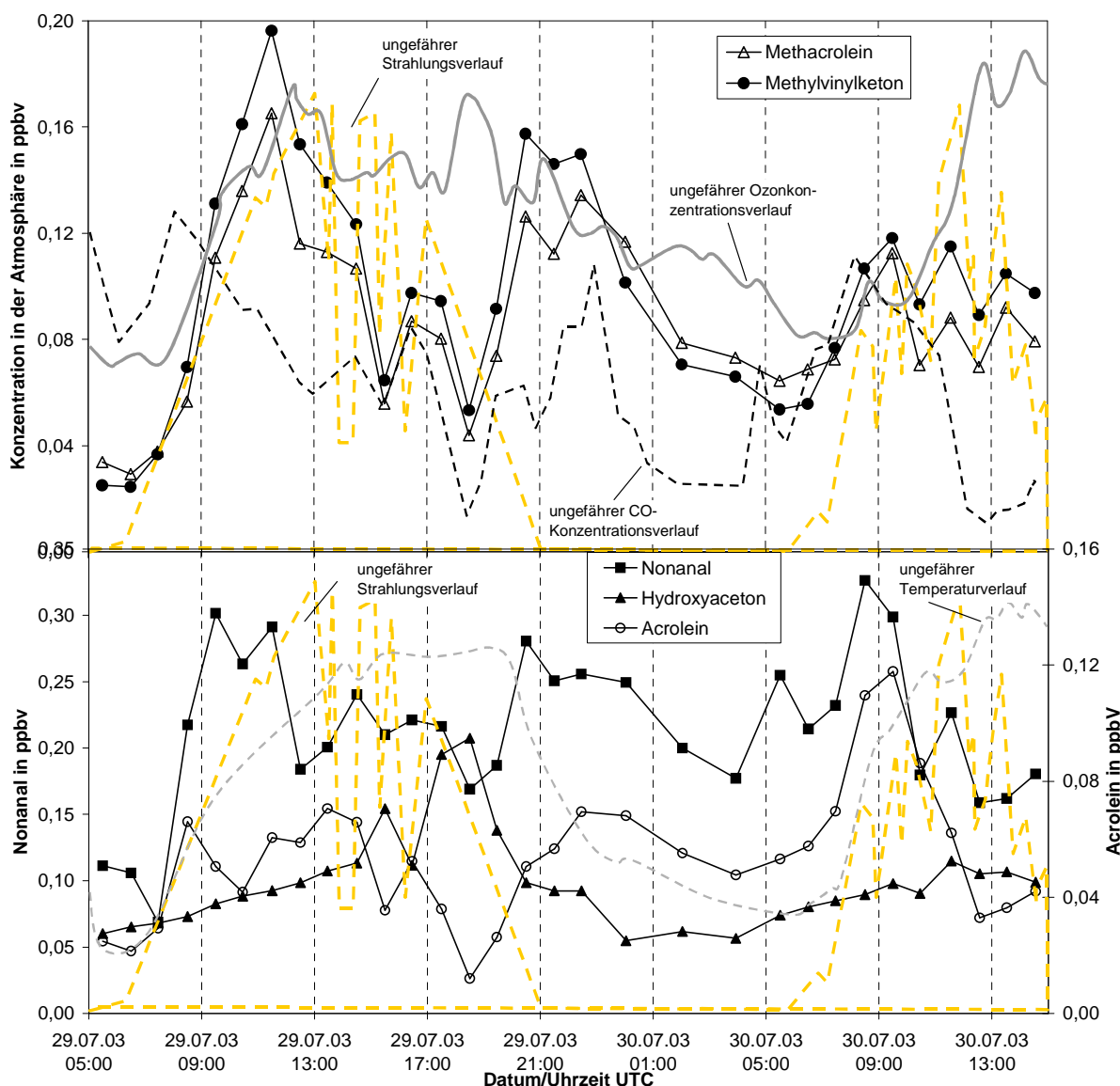


**Abbildung 7-24:** Tagesprofil (29.-30.07.2003) von m- und p-Tolylaldehyd und Acetaldehyd (oben) und Acrolein, Biacetyl und Benzaldehyd (unten) mit ungefährem Verlauf der CO-Konzentration (gestrichelt) und ungefährem Strahlungsverlauf (graue Flächen).

In Abbildung 7-24 unten sind weitere anthropogene Carbonylverbindungen (Acrolein, Benzaldehyd und Biacetyl) dargestellt, die bei der Messung erfasst wurden. Ab dem 29.7.03 um 14.30 Uhr zeigt sich eine gute Übereinstimmung des Kurvenverlaufs von CO und den Analyten, selbst der CO-Peak um 22.30 Uhr lässt sich bei den drei Analyten wiederfinden. Der typische morgendliche Konzentrationsanstieg der Carbonylanalyten aufgrund höherer Emissionen und zunehmender Photochemie ist ebenfalls an beiden Tagen zu beobachten. Am 30.7.03 fällt dieser allerdings deutlicher aus. Dies kann auf die Windrichtung zurückgeführt werden. Der Wind kam an diesem Morgen von Westen, also von der Stadt her (s. Abbildung 7-23). Da der Wind auch bei der Messung im Sommer 2002 aus westlichen Richtungen kam, bietet sich ein Vergleich der gemessenen Werte im August 2002 mit denen im Juli 2003 an. Ein Vergleich der beiden Werte für Acrolein zeigt keine Unterschiede zwischen den Messungen. Bei Biacetyl liegen die Werte im Juli 2003 jedoch doppelt so hoch wie im August 2002. Bei Benzaldehyd lagen die Maximalwerte im Sommer 2002 bei 80 ppt, im Sommer 2003 nur bei 50 ppt. Der Vergleich der beiden Messungen gibt keine eindeutigen Tendenzen wieder, deshalb findet hier keine weitere Bewertung statt.

In Abbildung 7-25 sind die 2-Tagesprofile von MVK, MAcr, Nonanal, Hydroxyaceton und Acrolein dargestellt, sowie die ungefähren Verläufe von Strahlung, Temperatur, CO- und Ozonkonzentration. Es ist erkennbar, dass mit zunehmender Strahlung auch die Temperatur steigt (s. Abbildung 7-25, unten). Hingegen steigt die Konzentration der beiden Analyten MVK und MAcr parallel zur Ozonkonzentration erst eine Stunde später. Bei Acrolein (s. Abbildung 7-25, unten) steigen die Werte mit zunehmendem Verkehr. Die Abhängigkeit von CO ist deutlich zu erkennen. Interessant ist das Verhalten von MVK und MAcr. Ein anthropogener Einfluß (erkennbar am parallelen Verlauf von Acrolein oder CO) ist zumindest beim Anstieg am 29.07.03 (zwischen 7.30 und 11.30 Uhr) nicht festzustellen. Erst im weiteren Verlauf des Tagesprofils vom 29.07.03 kann man eine anthropogene Beeinflussung der MVK und der MAcr-Verläufe feststellen. Um 15.30 Uhr und um 18.30 Uhr sind zwei Minima in der CO-Kurve zu erkennen, die sich auch in den Konzentrationsverläufen von MVK und MAcr deutlich zeigen. Zu genau den Zeiten, in denen die Konzentration von CO, MVK, MAcr und auch die von Acrolein sinken, steigen die Werte für Hydroxyaceton an. D. h., dass in diesen Zeitintervallen die Windrichtung gewechselt haben muss und ein weniger anthropogen belastetes Luftpaket herantransportiert wurde. Es enthält sehr wenig CO und „alte“ biogene Anteile, da Hydroxyaceton ein langlebiges Folgeprodukt aus Methacrolein ist. Das bedeutet, dass die biogene Quelle weiter entfernt ist. Im Winddiagramm kann man aber keinen markanten Windrichtungswechsel erkennen, der Wind kam während dem 29.7.03 aus unterschiedlichen Richtungen, bevorzugt aus NNO-ONO. Da die Angaben zur Windrichtung und -stärke von der Firma Merck stammen, werden allerdings örtliche Wind wie z. B. Flurwinde nicht erfasst.

Vergleicht man die maximalen Konzentrationen für MVK und MAcr (siehe Abbildung 7-25, oben) am 29.7.03 mit den Messungen vom 15.8.02 (s. Abbildung 7-13), so bemerkt man, dass die Werte im August 2002 doppelt so hoch liegen wie im Juli 2003, bei ähnlicher Windrichtung (NW-O am 29.7.03 im Vergleich zu ONO-O am 15.8.02). Auch die Hydroxyaceton-Mischungsverhältnisse am 15.8.02 liegen doppelt so hoch. Ein möglicher Grund für die hohen Werte am 15.8.02 könnte ein Aufsummieren von anthropogenen und biogenen Emissionen sein, das am 29.7.03 in diesem Umfang nicht stattfand. Dafür spricht auch das wenig einheitliche MVK/MAcr-Diagramm (s. Abbildung 7-14).



**Abbildung 7-25:** Tagesprofil (29.-30.07.2003) von Methacrolein und Methylvinylketon (oben) und zum Vergleich Acrolein, Hydroxyaceton und Nonanal (unten), sowie der ungefähre Verlauf von Strahlung, Temperatur, CO und Ozon.

Aufschlußreich betreffend ihrer Herkunft ist der Verlauf der Mischungsverhältnisse von MVK und MAcr am Abend. Die Temperatur ist nach Absinken der Strahlungswerte noch sehr hoch. Mit fallenden Strahlungswerten am 29.07.2003 steigen ab 18.30 Uhr die Mischungs-

verhältnisse der biogenen Analyten (Nonanal, MVK und MAcr) an. Aber auch die Konzentrationen der anthropogenen Analyten (Acrolein und CO) steigen ab 18.30 Uhr. Sie haben ihr Maximum aber erst um 22.30 Uhr, während die biogenen Carbonylverbindungen ihr Konzentrationsmaximum um 20.30 Uhr erreichen. Ab 20.30 Uhr verhalten sich die biogenen Substanzen unabhängig von den anthropogenen, was daraufhin weist, dass sich in dem Luftpaket ab 18.30 Uhr beide Anteile (biogen und anthropogen) finden.

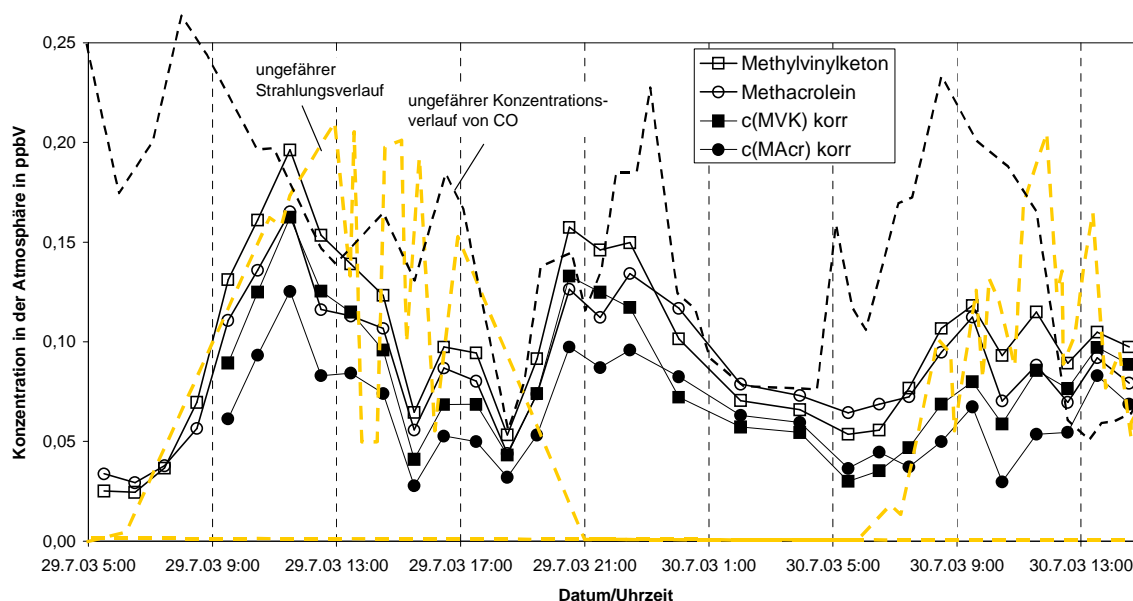
Am 30.7.03 sind die Konzentrationen an MVK und Methacrolein deutlich geringer als am Tag davor, während anthropogene Analyten wie z. B. Acrolein und Biacetyl (siehe Abbildung 7-24 und Abbildung 7-25) höhere Werte aufweisen. Das bestätigt die Annahme, dass bei dieser Messung MVK und MAcr in erster Linie biogener Herkunft sind, da der Wind am 30.7.03 aus westlichen Richtungen ein urbanes Luftpaket an die Lichtwiese brachte. Eine weitere Möglichkeit der Deutung bietet sich über den Vergleich der Kurvenverläufe von MVK und MAcr mit denen von Acrolein und Nonanal an. Die Konzentration vom biogenen Nonanal um 9 Uhr ist an beiden Tagen gleich. Beim anthropogenen Acrolein sieht man eine deutliche Steigerung innerhalb der zwei Tage, die mit dem Windrichtungswechsel zusammenhängt. Sowohl Nonanal als auch Acrolein sind überwiegend primäre Carbonylverbindungen. MVK und Methacrolein (s. Abbildung 7-25) sind sekundär biogene und/oder primär anthropogene Analyten. Entspricht ihr Kurvenverlauf nicht dem von Acrolein, so bedeutet das, dass MVK und MAcr in diesem Fall in erster Linie sekundär biogen emittiert werden, da ansonsten ein Konzentrationsanstieg innerhalb der zwei Tage zu verzeichnen gewesen wäre. Hätten MVK und MAcr primäre biogene Quellen, wäre ein Verlauf der Mischungsverhältnisse parallel zu Nonanal erwartet worden. Das geringere Mischungsverhältnis von MVK und MAcr am 30.7.03 lässt sich, abweichend vom Nonanal, immerhin mit der deutlich geringeren Strahlungsintensität erklären, die zu weniger Bildungsprozessen von sekundären Analyten führt. Der lückenlose Parallelverlauf der Profile von MVK und Methacrolein (sehr hohes Bestimmtheitsmaß:  $R^2=0,918$ ), lässt außerdem auf eine identische Hauptquelle der beiden Analyten schließen.

Die Analyse des Tagesprofils (29./30.7.03) von MVK und MAcr zeigt, dass anthropogene und biogene Beiträge stets gleichzeitig, aber in wechselnden Anteilen vorhanden sind. Da im Tunnel Emissionsfaktoren ( $E(\text{RCHO})$ ) für primäres anthropogenes MVK und MAcr in Abhängigkeit von CO berechnet worden sind (s. Kapitel 7.2.1, Gl. 7-1 und Gl. 7-2), besteht die Möglichkeit, den anthropogenen Anteil vom Mischungsverhältnis abzuschätzen. Dazu wird der jeweilige Emissionsfaktor mit den Stundenmittelwerten von CO multipliziert ( $y(\text{CO})_{\text{Tagesprofil}} \cdot E(\text{RCHO})$ ) und vom Tagesprofil der Analyten ( $y(\text{RCHO})_{\text{Tagesprofil}}$ ) abgezogen. Die Emissionskonstanten betragen  $E(\text{MAcr}) = 1,1 \times 10^{-4}$  und  $E(\text{MVK}) = 9,7 \times 10^{-5}$ . Die Gleichung zur Berechnung der korrigierten Konzentration  $y(\text{RCHO})_{\text{kor}}$  der Carbonylverbindungen, die dem biogenen Anteil an MVK oder MAcr entspricht, lautet:

$$y(\text{RCHO})_{\text{kor}} = y(\text{RCHO})_{\text{Tagesprofil}} - y(\text{CO})_{\text{Tagesprofil}} \cdot E(\text{RCHO})$$

Gl. 7-3

Nachfolgendes Diagramm zeigt das Tagesprofil von MVK und MAcr zusammen mit den um den anthropogenen Teil korrigierten Tagesprofilen. Die ersten vier Werte der korrigierten Tagesprofile wurden hier herausgenommen, da, wie schon am Anfang des Kapitels beschrieben, der CO-Monitor bei Beginn der Messung Probleme mit dem Nullniveau zeigte (hier im Diagramm an den viel zu hohen Werten zwischen 5 und 9 Uhr zu erkennen).



**Abbildung 7-26:** 2-Tagesprofile (29.-30.07.2003) von Methacrolein und Methylvinylketon und um den anthropogenen Teil korrigierte Tagesprofile.

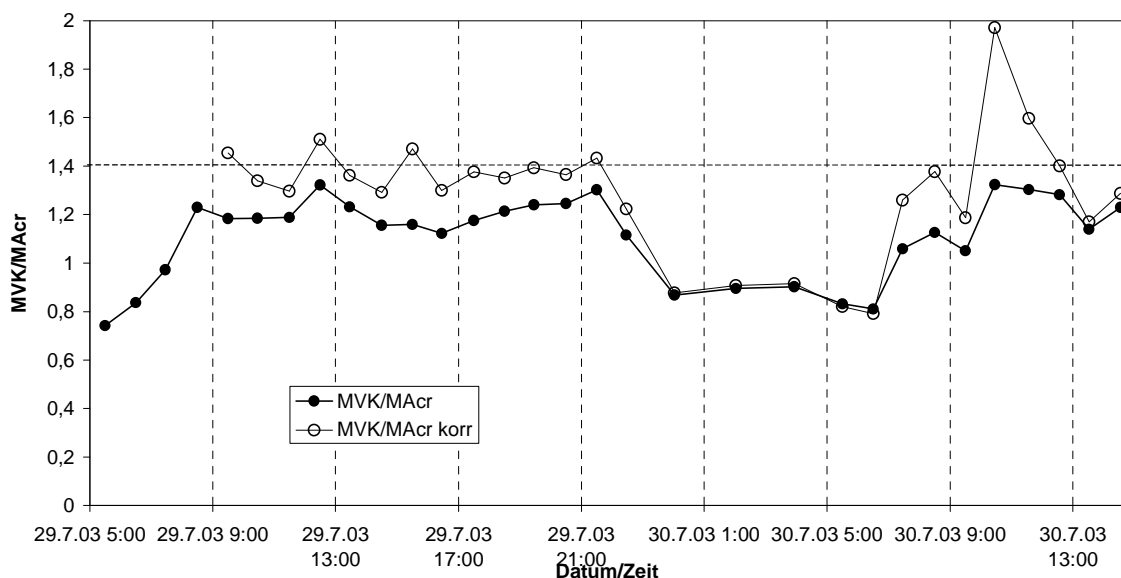
Der Vergleich der korrigierten, biogenen Tagesprofile mit den gemessenen Tagesprofilen zeigt, dass sich der Verlauf der Mischungsverhältnisse durch die Korrektur an manchen Stellen verändert. Besonders deutlich wird das in Abbildung 7-26 am 29.07.03 um 20:30 Uhr: Die gemessenen Tagesprofile zeigen zwei Maxima, eines um 20.30 Uhr und eines um 22.30 Uhr. Die korrigierten Tagesprofile zeigen das Maximum um 22.30 Uhr, das auch bei den anthropogenen Analyten zu finden ist nicht mehr (MVK), bzw. in erheblich geringerem Maße (MAcr). Dieses Ergebnis bestätigt, dass der anthropogene Charakter der Tagesprofile von MVK und MAcr durch die Korrektur gesenkt werden konnte.

Bildet man nun wie in Kapitel 7.2.1 das Verhältnis MVK/MAcr aus den gemessenen und den korrigierten Werten, so erhält man auch hier das Ergebnis, dass der biogene Charakter der Verhältniskurve durch die Korrektur entscheidend erhöht wird (s. Abbildung 7-27).

Betrachtet man zuerst die nicht korrigierte MVK/MAcr-Kurve, so fällt auf, dass sie vom Verlauf her der in der Literatur errechneten, auf Isopren als ausschließlicher Quelle beruhenden, recht nahe kommt (errechnetes Tagesverhältnis: 1,4 (TUAZON UND ATKINSON



1990); in Abbildung 7-27 als gestrichelte Linie angedeutet). Auffällig ist auch, dass der Verlauf der MVK/MAcr-Werte viel gleichförmiger ist, als beim 3-Tagesprofil (s. Abbildung 7-14). Die Tages- und Nachtwerte liegen hier allerdings viel dichter beieinander als bei dem für das 3-Tagesprofil berechneten Werten.



**Abbildung 7-27:** Tagesverläufe des Verhältnisses MVK/MAcr und des um den primär anthropogenen Teil korrigierten Verhältnisses MVK/MAcr korr (29.-30.07.2003). Die gestrichelte Linie deutet das theoretisch berechnete Tagesverhältnis für den reinen Isoprenabbau an.

Die durch die Korrektur erhaltene, sogenannte biogene Kurve (leere Kreise) kommt mit ihren Verhältnissen sehr nah an den theoretisch vorhergesagten Tageswert (1,4) heran. Interessant ist, dass sich die Nachtwerte durch die Korrektur kaum verändern. Hingegen wird der Abstand zwischen Tages- und Nachtwerten erhöht und entspricht eher den Literaturverhältnissen (s. Tabelle 7-9). Der Gang der korrigierten biogenen Kurve ist allerdings unruhiger als der Verlauf der gemessenen Kurve. Das hängt vermutlich mit der leicht fehlerhaften CO-Bestimmung und mit der eingeschränkten Abhängigkeit des anthropogenen MVK- und MAcr-Verlaufs von der CO-Kurve zusammen. Genaugenommen verändert sich nämlich das MVK/MAcr-Verhältnis mit der Zeit (unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten für die Abbaureaktion), das CO-Mischungsverhältnis bleibt aber relativ konstant (Halbwertszeit CO: 2-3 Monate). Trotzdem ist es durch die Korrektur erstmals gelungen, den anthropogenen Anteil der gemessenen Gesamtkonzentration zu bestimmen und einen Eindruck von den Verhältnissen biogener und anthropogener Herkunft zu bekommen.

Folgende Tabelle zeigt die erhaltenen MVK/MAcr-Werte für das 3-Tagesprofil (14.-16.8.02, Kapitel 7.2.1), das 2-Tagesprofil (29./30.7.03) und zusätzlich einige Literaturwerte:

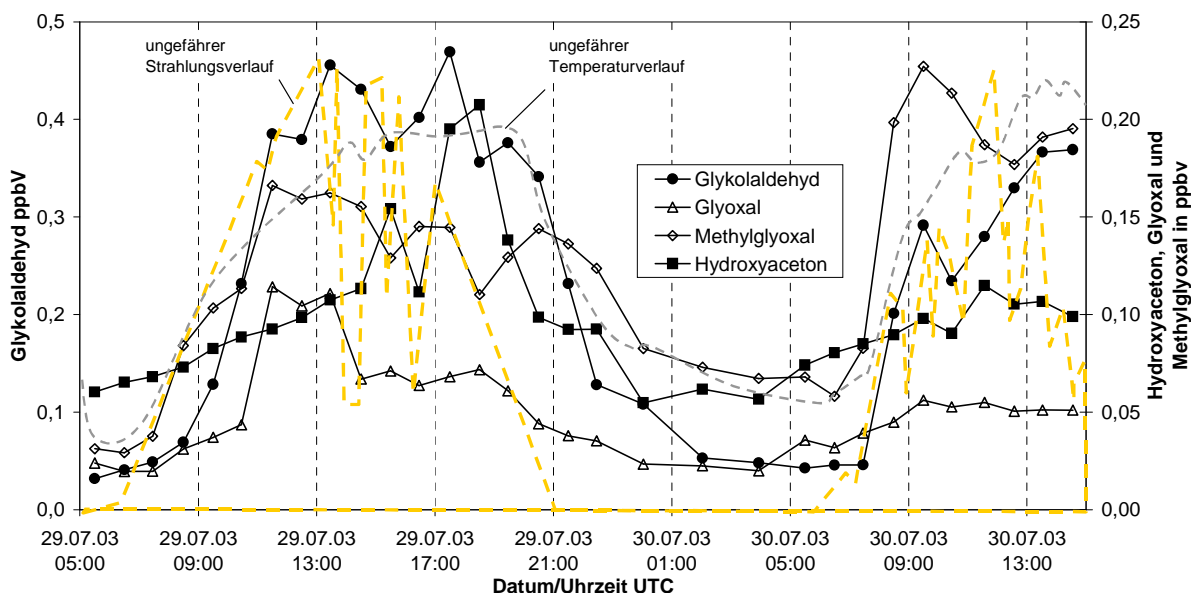
**Tabelle 7-9:** Vergleich unterschiedlicher MVK/MAcr Verhältnisse.

	mittleres MVK/MAcr Verhältnis	
	Tag	Nacht
3-Tagesprofil, 2002	0,9-1,4	0,4-0,7
2-Tagesprofil, 2003	1,1-1,3	0,8-1,1
2-Tagesprofil 2003, korr	1,2-1,9	0,8-1,2
Lit. <sup>1</sup>	1,5-1,9	0,8-1,1
Lit. <sup>2</sup>	1,6-2,6	1,0-1,3

Lit.<sup>1</sup>: STROUD ET AL. 2001, APEL ET AL. 2002; Lit.<sup>2</sup>: SPAULDING ET AL. 2003

Die mittleren Tageswerte in der Literatur liegen zwischen 1,5-1,9 und 1,6-2,6, die mittleren Nachtwerte zwischen 0,8-1,1 bzw. 1,0-1,3. Bei diesem 2-Tagesprofil erreichen die berechneten mittleren Verhältnisse am Tag zwischen 1,1-1,3 und in der Nacht zwischen 0,8-1,1. Folglich am Tag um den Wert 0,4 unter denen in der Literatur veröffentlichten. Durch das Herausrechnen der anthropogenen Anteile steigen die Tagwerte der MVK/MAcr-Verhältnisse an und nähern sich den Literaturwerten, die selbst einen hohen biogenen Charakter haben. Die Nachtwerte bei den eigenen Messungen stimmen mit den literaturbekannten Werten überein.

Folgende Abbildung 7-28 zeigt die Tagesprofile von Glykolaldehyd, Glyoxal, Methylglyoxal und Hydroxyaceton.

**Abbildung 7-28:** Tagesprofil (29.-30.07.2003) der Folgeprodukte von Methylvinylketon und Methacrolein.

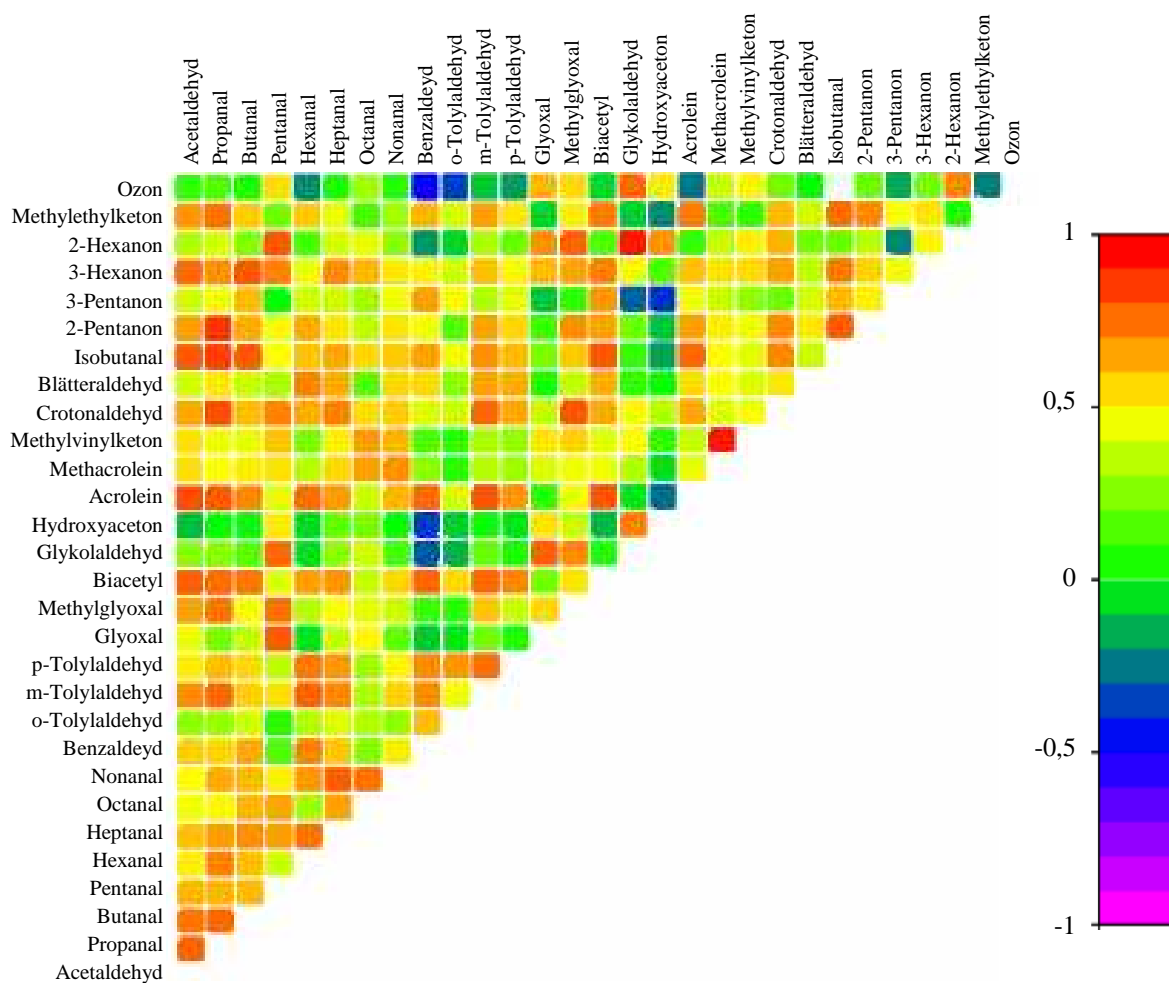
Wie bei dem 3-Tagesprofil ist auch bei dieser Messung ein Tagesgang gut zu beobachten, d. h. Maxima am Tag, Minima in der Nacht. Zusätzlich zeigen einige andere Analyten (Acrolein, Acetaldehyd, Nonanal, etc.), zusätzlich zu den Tagesmaxima kleinere Anstiege in

der Nacht. Das bekräftigt, dass die Folgeprodukte von MVK und MAcr nachts keinerlei Quellen besitzen, woraus folgt, dass es sich ausschließlich um sekundäre Verbindungen, gebildet durch OH-Radikale oder Photolyse, handelt. Eine Ausnahme bildet Methylglyoxal, das in messbaren Mengen von Fahrzeugen primär emittiert wird. Die Anstiege der Mischungsverhältnisse am Morgen stehen im Zusammenhang mit den Anstiegen der Temperatur und Strahlungswerte. Der Abfall der Mischungsverhältnisse am Abend korreliert mit dem exponentiellen Abfall der Temperatur, hängt aber zusätzlich mit den abfallenden Strahlungswerten und der sinkenden Radikalkonzentration zusammen.

Auffällig ist der Verlauf von Hydroxyaceton am 29.7.03. Genau zu den Zeiten, bei denen die Mischungsverhältnisse der anderen Analyten (Methylglyoxal, Glykolaldehyd, MVK, MAcr und die anthropogenen Analyten) kleine Minima zeigen, erkennt man bei Hydroxyaceton zwei kleine Maxima (15.30 und 18.30 Uhr). Wie schon weiter oben erwähnt, handelt es sich hier um einen Windrichtungswechsel, der ein anderes Luftpaket heranträgt, das weniger anthropogene (CO und die anthropogenen Aldehyde und Ketone nehmen ab) und ältere biogene Luft (biogene Substanzen mit kürzerer Lebensdauer nehmen nicht zu) enthält. Zu erkennen ist das daran, dass sowohl die CO- als auch die MVK- und MAcr-Mischungsverhältnisse sinken, während das Mischungsverhältnis von Hydroxyaceton steigt.

Vergleicht man auch bei den Folgeprodukten von MVK und MAcr (Glyoxal, Glykolaldehyd, Hydroxyaceton und Methylethylketon) den Anstieg an beiden Messtagen unter dem Gesichtspunkt anthropogener Einflüsse am 30.7.03, so stellt man fest, dass Glykolaldehyd und Glyoxal einen merklich geringeren Anstieg haben als am Tag davor. Hydroxyaceton verhält sich ziemlich ähnlich, also unabhängig von den anthropogenen Einflüssen. Die Konzentration von Methylglyoxal dagegen steigt am 30.7.03 deutlich schneller und stärker an als am Vortag. Das spricht dafür, dass vor allem große Teile Methylglyoxal bzw. deren anthropogene Vorläufersubstanzen emittiert wurden.

Für die weitere Diskussion wird, wie beim 3-Tagesprofil, das Korrelationsdiagramm aller Korrelationskoeffizienten dargestellt (s. Abbildung 7-30). Angesprochen wurde bereits die sehr gute Korrelation von MAcr und MVK, die in Abbildung 7-29 als rotfarbene Markierung erscheint. Auffällig, gerade im Vergleich zum Korrelationsdiagramm vom 14.-16.8.02, ist die geringe Korrelation von MVK und MAcr mit den anthropogenen Carbonylverbindungen Acetaldehyd, Propanal, Benzaldehyd und Acrolein. Relativ hoch ist die Korrelation hier hingegen mit Octanal und Nonanal, die biogener Herkunft sind. Das bestätigt den vorwiegend biogenen Charakter von MVK und MAcr bei dieser Messung.



**Abbildung 7-29:** Korrelationsdiagramm aller Korrelationskoeffizienten des Tagesprofils der Carbonylverbindungen und Ozon vom 29.-30.07.03, gemessen an der TU-Lichtwiese.

Im Vergleich zum Korrelationsdiagramm des 3-Tagesprofils (Abbildung 7-20) sind bei diesem Diagramm, z. T. aufgrund verbesserter Nachweisgrenzen (Kapitel 6.4), noch einige weitere Analyten hinzugekommen (3-Pentanon, 2-Hexanon, 3-Hexanon und die drei Tolylaldehyde). Bei der Korrelation zwischen Isobutanal und Ozon taucht ein fast farbloses Quadrat auf. Das bedeutet, dass der Korrelationskoeffizient zwischen diesen beiden Analyten fast Null beträgt. Den Korrelationkoeffizienten mit dem Wert Null wurde in allen Diagrammen die Färbung „weiß“ zugeordnet. Zusätzlich erkennt man hier im Vergleich zum Diagramm in Abbildung 7-20 dunkelgrüne und blaue Flächen. Diese deuten auf eine Antikorrelation hin, d. h. je höher die Konzentration des einen Analyten ist desto niedriger ist die des anderen. Ein Beispiel dafür sind die Korrelationen von Hydroxyaceton und Glykolaldehyd. Sie heben sich von den anderen Korrelationskoeffizienten ab, da sie die meisten negativen Korrelationskoeffizienten zeigen und nur mit wenigen Analyten gut korrelieren. Zu ihnen gehören: Glyoxal, Methylglyoxal, Pentanal und 2-Hexanon. Glyoxal

und Methylglyoxal sind Folgeprodukte von Hydroxyaceton und Glykolaldehyd. Aus diesem Grund ist die gute Korrelation nicht überraschend. Über Pentanal und 2-Hexanon ist wenig bekannt.

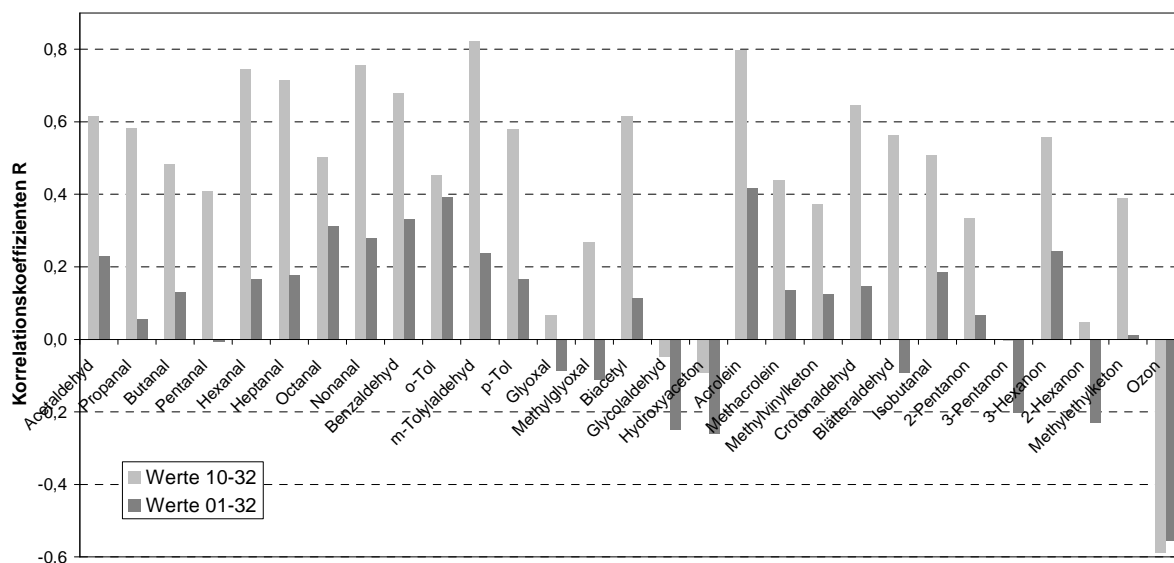
Bei Methylglyoxal ist gut zu erkennen, dass es sowohl anthropogener als auch biogener Herkunft sein kann. Es korreliert gut mit Acetaldehyd, Propanal, Crotonaldehyd, Isobutanal, Pentanal, 2-Pentanon, 2-Hexanon, 3-Hexanon und Glykolaldehyd, wobei die ersten vier überwiegend sekundäre anthropogene Analyten darstellen und der letzte Analyt sekundär biogener Herkunft ist.

Der Versuch einer Einordnung von 2-Pentanon, 3-Pentanon, 2-Hexanon und 3-Hexanon in biogen oder anthropogen lässt sich erreichen, indem man vergleicht, mit welchen Carbonylverbindungen diese Analyten am besten korrelieren. So wurden 2-Pentanon, 3-Pentanon und 3-Hexanon als vorwiegend anthropogen eingestuft, da sie mit als anthropogen bekannten Analyten wie Propanal, Biacetyl und Isobutanal korrelieren. 2-Hexanon korreliert sehr gut mit Methylglyoxal und Glykolaldehyd und wurde als sekundär biogen eingeordnet. Diese Zuordnung stimmt mit der in Kapitel 7.1.4 gemachten Zuordnung, über die Verteilung der Konzentration an unterschiedlichen Messorten, fast überein. Folgende Tabelle fasst die Ergebnisse noch einmal zusammen:

**Tabelle 7-10:** Zusammenfassung der Ergebnisse aus Abbildung 7-29.

	biogen	anthropogen
primär	Blätteraldehyd, Hexanal, (Heptanal, Nonanal)	Acrolein, Benzaldehyd, Acetaldehyd, Propanal, Butanal, Tolyaldehyde, Biacetyl, Methylethylketon
sekundär	Pentanal, Glyoxal, Glykolaldehyd, 2-Hexanon, Hydroxyaceton, Methylglyoxal, Methacrolein, Methylvinylketon	Biacetyl, Propanal, 2-Pentanon, Isobutanal, Methylglyoxal, 3-Pentanon, 3-Hexanon, Crotonaldehyd

In folgender Abbildung sind ergänzend zu den in Abbildung 7-29 gezeigten Korrelationskoeffizienten, die Korrelationskoeffizienten aller Carbonyle mit CO dargestellt. Ermittelt wurde zunächst die Korrelation mit allen 32 Messwerten (s. Abbildung 7-30, dunkle Balken), anschließend wurden in einem zweiten Versuch die ersten 9 Werte weggelassen (Abbildung 7-30, helle Balken). Diese korrigierte Berechnung erfolgte aufgrund des Nulllinienproblems der ersten CO-Messungen (s.o.).



**Abbildung 7-30:** Korrelationskoeffizienten der Carbonylverbindungen mit CO-Tagesprofil vom 29.-30.07.03, TU-Lichtwiese. 1. korreliert wurden nur die Messwerte 10-32, 2. korreliert wurden alle Messwerte.

Während die Korrelation über alle Messwerte nur Korrelationskoeffizienten bis maximal  $R=0,4$  ergibt, steigen die Werte der Korrelation für die Messwerte 10-32 (29.7. 13 Uhr bis 30.7.03 14 Uhr) bis über  $R = 0,8$ . Dabei erhält man auch hohe Korrelationskoeffizienten für eher biogene Analyten, wie z. B. Hexanal, Heptanal, Nonanal. In diesem Fall lässt sich dieses Phänomen mit der gleichen Herkunftsrichtung von „jungen“ biogenen und anthropogenen Analyten erklären.

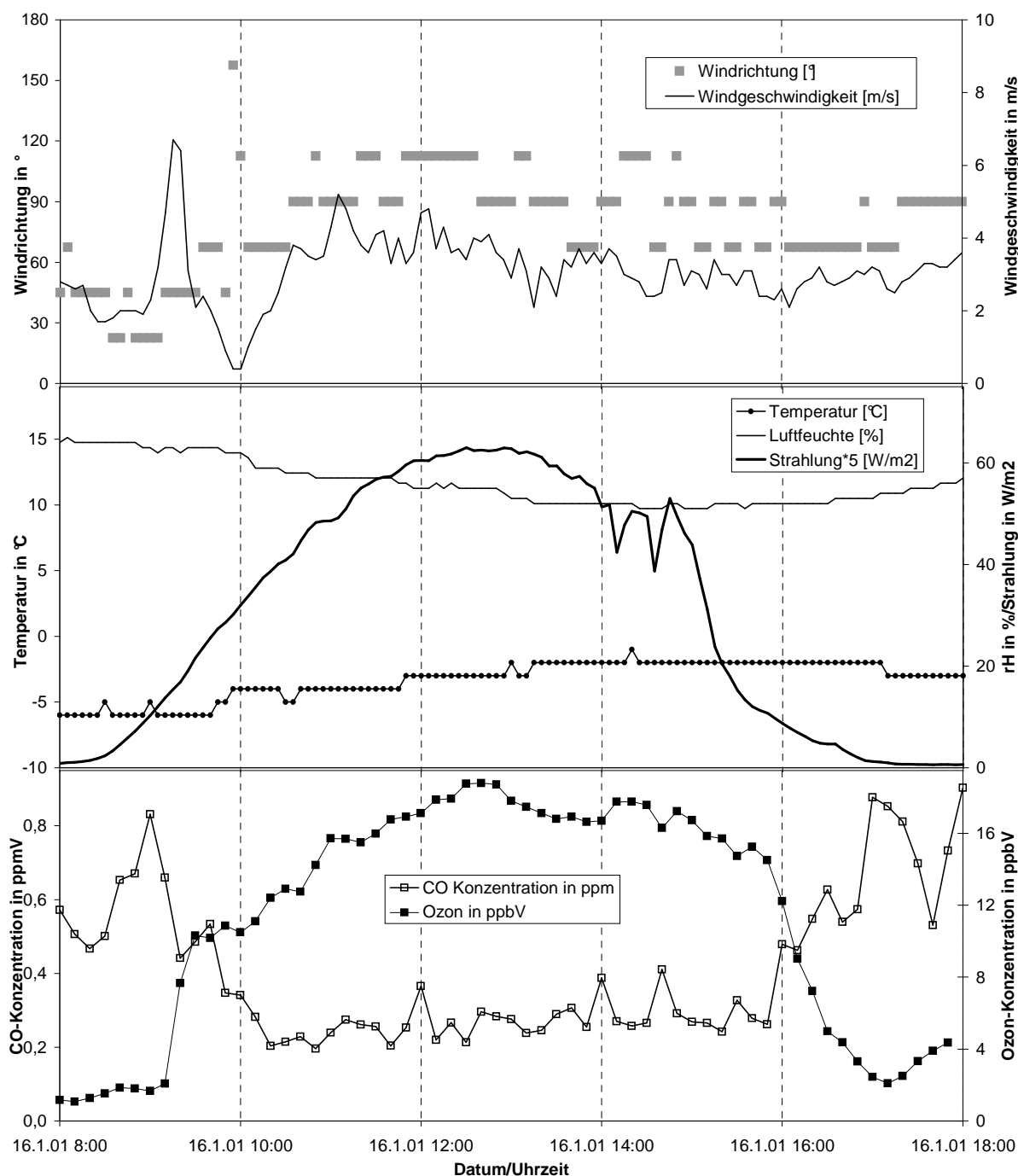
In einer abschließenden Bewertung lässt sich sagen, dass bei diesem 2-Tagesprofil relativ „junge“ biogene Anteile nachgewiesen werden konnten (hoher Korrelationskoeffizient von MVK/MAcr). Gleichzeitig konnte fast kontinuierlich ein nicht zu vernachlässigender anthropogener Anteil identifiziert werden.

### 7.2.3 Tagesprofil vom 16.01.2001

Die einzige Wintermessung wurde im Januar 2001 über einen Zeitraum von 10 Stunden durchgeführt. Dabei konnten 16 Carbonylverbindungen quantitativ bestimmt werden. Das Probenahmeintervall lag bei einer Stunde. Bei dem Messtag handelte es sich um einen sonnigen, kalten Wintertag mit wenig Bewölkung. Die Temperaturen lagen zwischen  $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Der Wind kam vorwiegend aus östlichen Richtungen.

Aufschlussreich ist ein Vergleich der CO-Werte. Sie lagen bei dieser Messung am Ende der Messperiode (18 Uhr) bei 1 ppm (Mittelwert zwischen 8 und 18 Uhr liegt bei 0,5 ppm) und sind damit deutlich höher als die maximalen CO-Werte bei den Sommermessungen. Hier lagen die Maxima zur Zeit des morgendlichen Berufsverkehrs bei 0,5 ppm. Bei Ozon wurden,

wie erwartet, niedrige Werte gemessen (maximal 20 ppb). Auch die Strahlungswerte lagen wintergemäß bei niedrigen Werten (maximal 314 W/m<sup>2</sup>) (s. Abbildung 7-31).

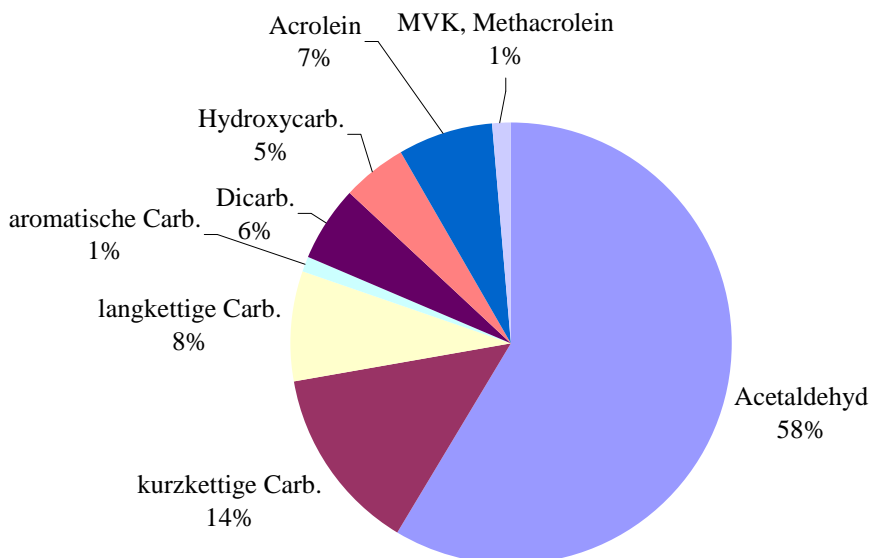


**Abbildung 7-31:** Atmosphärenchemische und meteorologische Parameter, 16.01.01.

Im Winter sind biogene Emissionen gering. Man kann somit davon ausgehen, dass die gemessenen Verbindungen zum größten Teil anthropogener Herkunft sind. Weiterhin ist auch die Globalstrahlung gering. Der Abbau von Kohlenwasserstoffen und anderen Substanzen ist in der Atmosphäre deutlich langsamer als im Sommer. Somit bilden sich auch weniger

sekundäre Verbindungen. Gleichzeitig werden die emittierten Carbonylverbindungen nicht so schnell abgebaut wie im Sommer.

Folgende Abbildung zeigt die relative Verteilung der mittleren Konzentrationen der Carbonylverbindungen an der Lichtwiese Darmstadt am 16.01.01.

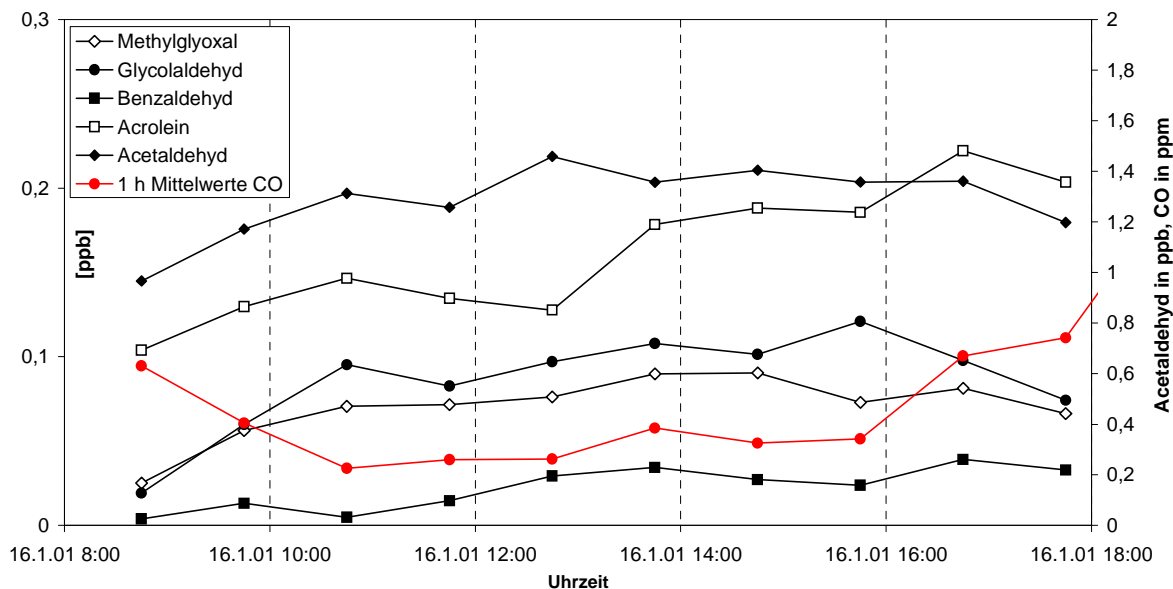


**Abbildung 7-32:** Relative Verteilung der mittleren Konzentrationen der Carbonylverbindungen in Darmstadt, Lichtwiese, 16.01.01, 08-18 Uhr.

Die mittlere Gesamtkonzentration des Tagesprofils beträgt 2,2 ppbV. Bei der 3-Tagesmessung im Sommer 2002 beträgt die mittlere Gesamtkonzentration zwischen 8 und 18 Uhr 3,1 ppbV (2-Tagesmessung 2003, 4,2 ppbV). Sowohl bei der Winter- als auch bei der Sommermessung kommt der Wind vorwiegend aus östlicher Richtung. Aufschlussreich ist ein Vergleich der relativen Anteile der verschiedenen Carbonylverbindungen anhand der Kreisdiagramme (s. Abbildung 7-10 und Abbildung 7-32) unter dem Aspekt Sommer- und Wintermessung, bzw. biogen und anthropogen. MEK und einige andere Ketone wurden bei der Wintermessung nicht mitbestimmt, da zu diesem Zeitpunkt die Analytik hierfür noch nicht entwickelt war. Blätteraldehyd und Crotonaldehyd lagen unterhalb der Nachweisgrenze. Die Summe der homologen Aldehyde (kurzketttige + langketttige Aldehyde, ohne Acetaldehyd) ist bei Winter- und Sommermessung gleich (22 %). Allerdings sind bei der Wintermessung mehr kurzketttige Aldehyde erfasst worden, während bei der Sommermessung die langketttige Aldehyde überwiegen. Das deutet darauf hin, dass langketttige Aldehyde im Vergleich zu kurzketttigen Aldehyden bevorzugt biogen, bzw. sekundär gebildet werden (detaillierte Diskussion s. Kapitel 7.6). Bei den aromatischen Carbonylen findet man bei beiden Messungen die gleichen Anteile. Bei der Wintermessung zeigt sich erwartungsgemäß, dass weniger sekundäre Aldehyde und Ketone gebildet werden. So werden deutlich weniger Di- und Hydroxycarbonyle bestimmt. Auch MVK und MAcr werden sichtlich weniger



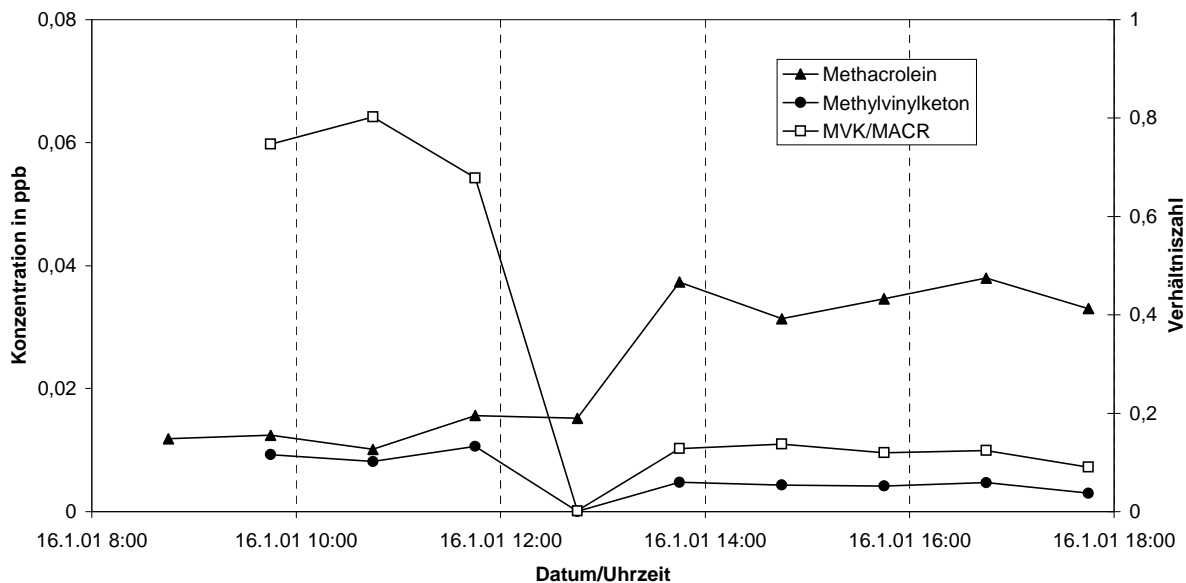
gefunden, was zum Großteil an nichtgebildetem Isopren liegt. Die Mischungsverhältnisse von Acrolein liegen deutlich über den Sommerwerten. Das lässt sich auf die hohen CO-Werte zurückführen, die ein Hinweis für höhere anthropogene Emissionen sind. Zusätzlich wird durch die deutlich geringere Strahlung Acrolein weniger schnell abgebaut.



**Abbildung 7-33:** Tagesprofil (16.01.2001, TU Lichtwiese) verschiedener Analyten und zum Vergleich der stündliche Mittelwert von CO.

Abbildung 7-33 zeigt das Konzentrationsprofil einiger Analyten. Auf den ersten Blick erkennt man, dass der für Tagesprofile typische steile Anstieg der Mischungsverhältnisse am Morgen fehlt. Der Großteil der dargestellten Mischungsverhältnisse nimmt zwar, wie erwartet, am Vormittag zu und am Nachmittag wieder ab, die Intensität des Anstiegs und Abfalls ist aber wesentlich weniger ausgeprägt als im Sommer. Bei Acrolein und Benzaldehyd beobachtet man hingegen einen anderen Verlauf. Bei beiden Analyten erkennt man einen Anstieg der Konzentration am Nachmittag. Dieser Verlauf entspricht dem Konzentrationsverlauf von CO. Die Übereinstimmung am Vormittag fehlt, was mit dem Windrichtungswechsel von NO auf Ost um 10:30 Uhr (s. Abbildung 7-31) zusammenhängen kann.

Folgende Abbildung zeigt das Tagesprofil von MVK und MAcr und den Quotienten aus beiden Analyten.



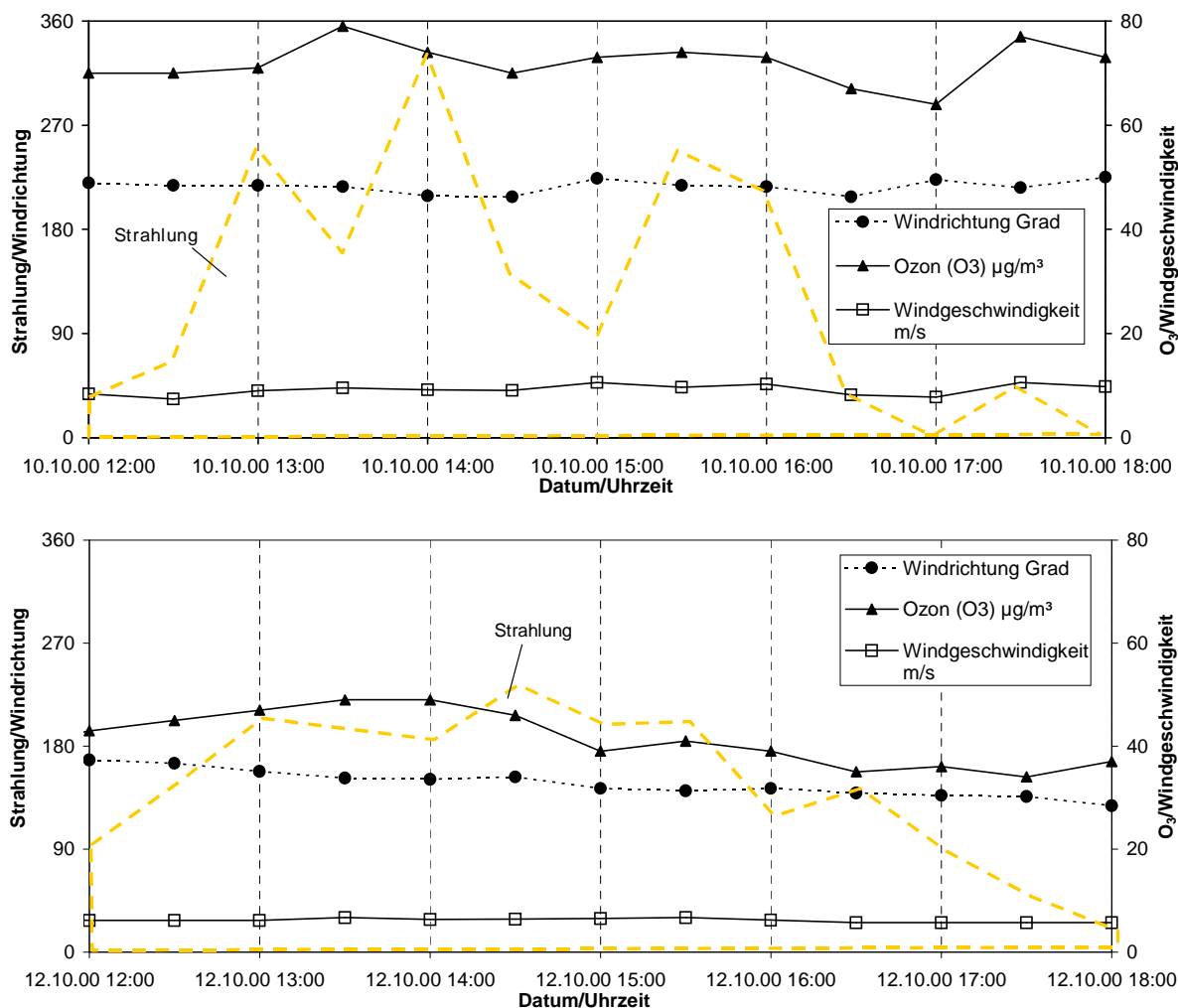
**Abbildung 7-34:** Tagesprofil (16.01.2001, TU Lichtwiese) von MACR, MVK und dem Verhältnis der beiden.

Ein genauerer Blick auf den Konzentrationsverlauf von MVK und MAcr (s. Abbildung 7-34) zeigt, dass nicht nur merklich weniger dieser Substanzen emittiert wird, sondern dass das Verhältnis zwischen den beiden Analyten anders ist als bei der Sommermessung. Der Quotient liegt durchweg unter eins, nach 14 Uhr sogar unter 0,2. Das passt gut zu den zuvor gemachten Beobachtungen und der Annahme, dass rein anthropogen emittiertes MVK und MAcr ein Verhältnis kleiner eins ergibt. (Vergleiche aller bestimmter MVK/MAcr-Werte s. Kapitel 7.6)

### 7.3 Feldexperiment FELDEX 2000

#### 7.3.1 Einordnung der Messbedingungen und Witterungsverhältnisse

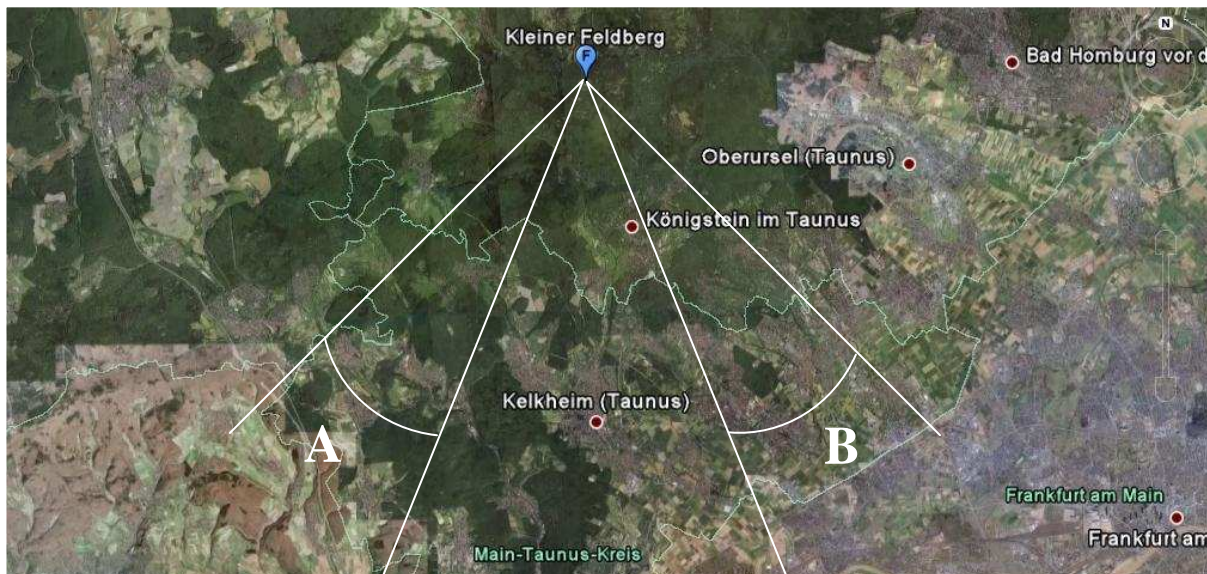
Im Rahmen der Messkampagne FELDEX 2000 wurden auf dem Kleinen Feldberg im Taunus Feldmessungen durchgeführt (s. Kapitel 5.4). Die meteorologischen Daten und einige Spurengas-Verläufe wurden von der Messstation der HLUg direkt auf dem Kleinen Feldberg aufgezeichnet.



**Abbildung 7-35:** Meteorologische Bedingungen und Ozonkonzentrations-Verläufe vom 10.10.00 und 12.10.00 auf dem Kleinen Feldberg.

Abbildung 7-35 zeigt die eher ungünstigen meteorologischen Bedingungen während der Messphasen. Es kam in dieser Zeit relativ häufig zu langanhaltendem Regen, es herrschten allgemein hohe Windgeschwindigkeiten vor und die Temperaturen lagen an den Messtagen nur zwischen ca. 4 °C am 10.10.00 und 8 °C am 12.10.00. Während der Messungen wurden keine Regenschauer beobachtet, es war jedoch durchgängig stark bewölkt. Am 10.10.00 kam der Wind zur Zeit der Messung aus SSW bis SW (Abbildung 7-36, A) mit einer durchschnittlichen Windstärke von 9 m/s, während der zweiten Messung am 12.10.00 wurden

Windrichtungen zwischen SO und SSO (Abbildung 7-36, B) und eine durchschnittliche Windstärke von 6 m/s gemessen.



**Abbildung 7-36:** Kleiner Feldberg im Taunus und Umgebung. Dominierende Windrichtungen (A: SSW-SW und B: SO-SSO) während FELDEX 2000. Bildquelle: Google Earth.

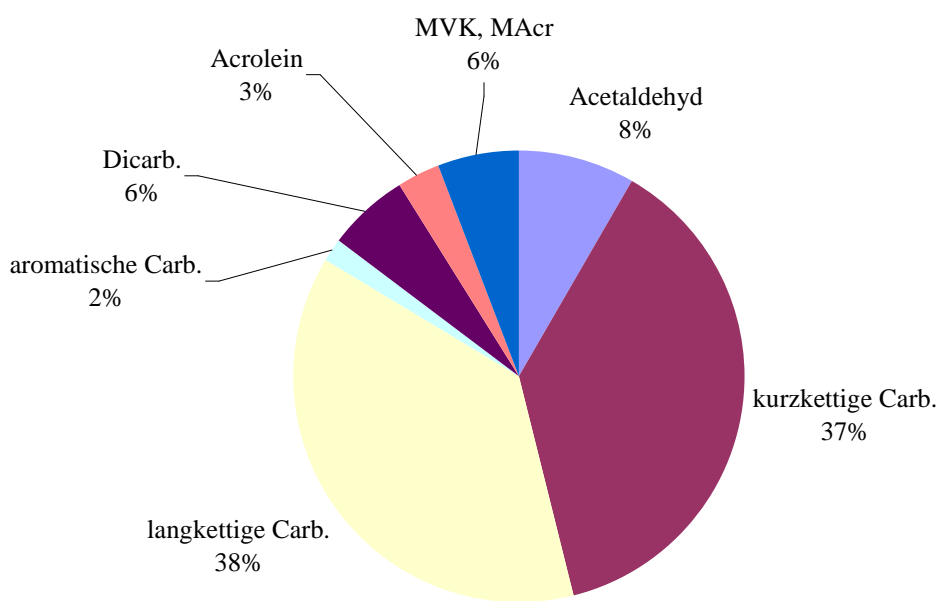
Am 10.10.00 lagen die Mischungsverhältnisse für Ozon bei durchschnittlich  $72 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , während der Messzeit am 12.10.00 bei nur  $41 \mu\text{g}/\text{m}^3$  SSO (s. Abbildung 7-36). CO-Werte wurden keine bestimmt und auch NO-Werte liegen nur für die Messzeit am 12.10.00 ( $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) vor. Aufgrund der Windrichtung und der gemessenen Ozonkonzentrationen kann man davon ausgehen, dass am 10.10. die Luft eher aus ländlich geprägterem Gebiet herangezogen wurde, während am 12.10. das Luftpaket direkt aus den Frankfurter Vororten kam. Aufgrunddessen enthielt sie weniger Ozon (durch Abreaktion mit NO), dafür aber mehr anthropogene Emissionen. Insgesamt sind aber nur geringe Konzentrationen an Carbonylverbindungen zu erwarten, da aufgrund der immer wieder auftretenden Regenfällen die Atmosphäre vor allem an wasserlöslichen Analyten abgereichert war.

### 7.3.2 Ergebnisse der Messungen der Carbonylverbindungen

Während der Messkampagne FELDEX 2000 konnten 13 Carbonylverbindungen in den Luftproben identifiziert und Tagesprofile erstellt werden. Bei weiteren nachgewiesenen Carbonylverbindungen lagen die gemessenen Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze. Die Messungen fanden am 10.10.00 zwischen 12 und 18 Uhr und am 12.10.00 von 14.50 bis 15.45 Uhr statt. Am 10.10. wurden 6 Kartuschen bei stündlichem Wechsel der Kartuschen beprobt, am 12.10. nur eine, um einen Vergleichswert zu erhalten.

Die mittlere Gesamtkonzentration der auf dem Kleinen Feldberg gemessenen Carbonylverbindungen beträgt  $0,58 \text{ ppbV}$ . Dieser Wert ist, im Vergleich zu der in Darmstadt

auf der Lichtwiese (3,8 ppbV) und der im Odenwald (2,5 ppbV) gemessenen Gesamtkonzentration, extrem niedrig. Er zeigt, dass die weitere Umgebung und vor allem auch die meteorologischen Bedingungen eine sehr entscheidende Rolle spielen. Interessant ist auch der Vergleich der relativen Verteilung der Carbonylkonzentrationen in Darmstadt und auf dem Kleinen Feldberg. Auskunft darüber geben die Kreisdiagramme in Abbildung 7-37 und Abbildung 7-11.



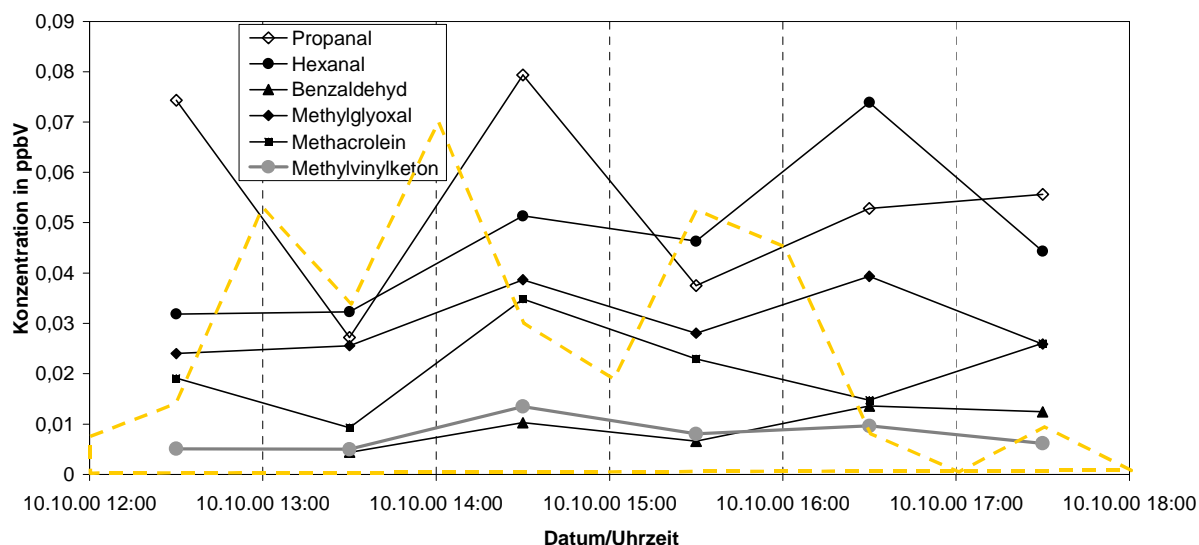
**Abbildung 7-37:** Relative Verteilung der mittleren Konzentrationen der Carbonylverbindungen auf dem Kleinen Feldberg i. Ts., 10.10.00, 12.00-18.00 Uhr.

Der prozentuale Anteil der nachgewiesenen homologen Aldehyde liegt mit 83 % deutlich über der Summe in Darmstadt (67 %). Die Anteile an lang- und kurzkettigen Carbonylverbindungen sind enorm hoch und der prozentuale Anteil an Acetaldehyd mit 8 % (Darmstadt 45 %) gering. Die Hydroxycarbonylverbindungen lagen auf dem Feldberg unterhalb der Nachweisgrenze, in Darmstadt immerhin bei 8 %. Grund dafür ist zum einen, dass bei diesen Strahlungsverhältnissen wenig Photochemie vorhanden ist und somit wenig Sekundärprodukte entstehen. Zum anderen wurden Hydroxycarbonylverbindungen durch die immer wieder auftretenden Regenschauer ausgewaschen, da gerade diese Carbonylverbindungen gut in die Wasserphase übergehen. Auf dem Kleinen Feldberg waren die Anteile an anthropogenen Carbonylverbindungen (aromatische Carbonylverbindungen, 2 % und Acrolein, 3 %) höher als in Darmstadt (1%, bzw. 3 %). Das war so nicht erwartet worden. Erklären lassen sich diese Unterschiede vor allem damit, dass durch Auswaschung einige Verbindungen fehlen oder in deutlich geringeren Konzentrationen vorhanden sind und damit die relativen Anteile der weniger ausgewaschenen Carbonyle gestiegen sind. Die relativen

Mengen an Methacrolein und Methylvinylketon (6 %) liegen ebenfalls höher als in Darmstadt (3 %). Der Grund hierfür ist, dass MVK und MAcr aufgrund geringer Wasserlöslichkeit weniger stark ausgewaschen wurden.

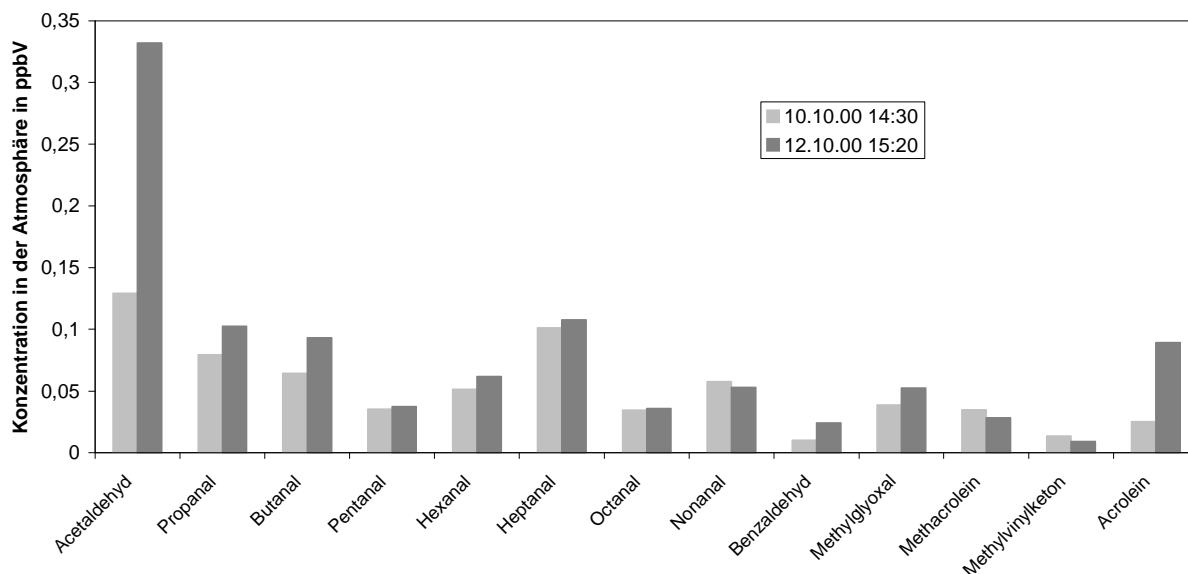
Somit konnten sowohl biogene als auch anthropogene Quellen gefunden werden. Aufgrund der schwachen Photochemie wurden tendenziell weniger sekundäre (Acetaldehyd) und dafür mehr primäre (Acrolein) Verbindungen analysiert.

Folgende Abbildung zeigt die Konzentrationsverläufe am 10.10.00.



**Abbildung 7-38:** Konzentrationsverläufe ausgewählter Carbonylverbindungen, Kleiner Feldberg, 10.10.00.

In Abbildung 7-38 lassen sich keine Tagesgänge erkennen, was mit der geringen Globalstrahlung und den Regenereignissen zusammenhängt. Aus diesem Grund sind die absoluten Konzentrationen der gemessenen Carbonylverbindungen auf sehr niedrigem Niveau. Das Verhältnis MVK/MAcr bewegt sich unter 0,5 (s. Kapitel 7.6). Dieser Wert deutet auf einen dominierenden anthropogenen Einfluss hin.



**Abbildung 7-39:** Vergleich der Mischungsverhältnisse der Messungen vom 10.10.00 und vom 12.10.00.

Abbildung 7-39 zeigt, dass am 12.10.00 deutlich mehr Carbonylverbindungen gemessen wurden als am 10.10.00. Bei allen Verbindungen, außer MVK und MAcr, ist vom 10.10. zum 12.10. ein Anstieg der Konzentrationen zu erkennen. Da die Globalstrahlung am 12.10.00 genau wie am 10.10.00 sehr gering war, kann die Ursache nur der Windrichtungswechsel sein (s. Kapitel 7.3.1). Abbildung 7-36 zeigt ein Satellitenbild vom Kleinen Feldberg im Taunus und der südlich gelegenen Umgebung. Am 10.10.00 kam der Wind (in der Abbildung als A gekennzeichnet) von Wiesbaden her über den Taunus. Dagegen kam er am 12.10.00 direkt aus Frankfurt und den Frankfurter Vororten (B). Damit dürfte das Luftpaket vom 12.10. deutlich mehr anthropogene Verbindungen enthalten haben, als am 10.10. Darauf deutet auch die geringere Menge an MVK und MAcr, die am 12.10. beobachtet wurde, hin.

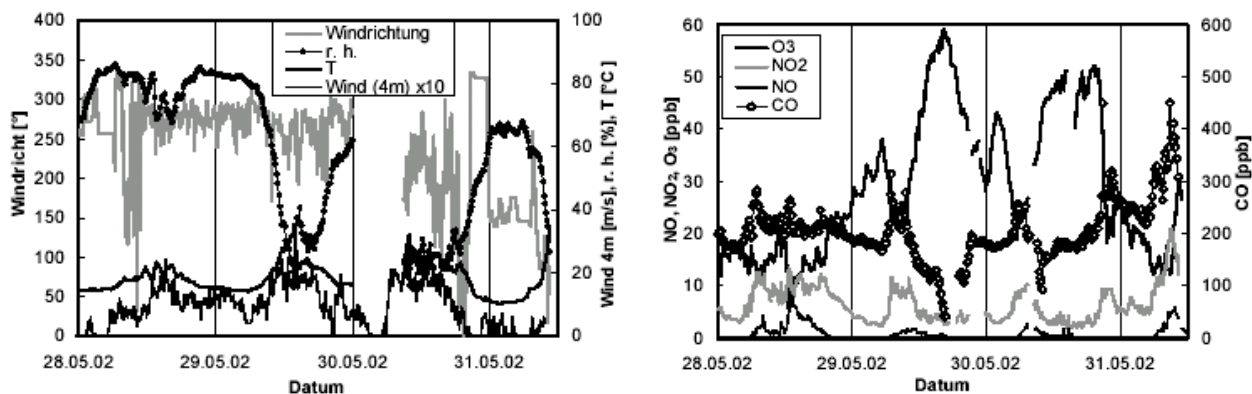
Zusammenfassend kann man sagen, dass die Messwerte vom 10. und 12.10.00 für eine Dominanz anthropogener Quellen sprechen. Das zeigen die relativ hohen Anteile anthropogener Analyten in Abbildung 7-37. Auch MVK und MAcr sind zu großem Teil anthropogener Herkunft. Das lässt sich mit dem niedrigen MVK/MAcr-Verhältnis belegen. Die Isoprenproduktion im Wald war aufgrund der herbstlichen Jahreszeit und der niedrigen Temperaturen gering. Unter den meteorologischen Gegebenheiten können die Daten als kontinentale, anthropogen geprägte Hintergrundkonzentrationen betrachtet werden und spiegeln sehr gut die Gasphasenkonzentrationen nach langen Regenepisoden sowie im näheren Umfeld von Wolken wider.



## 7.4 Feldexperiment ZITTEX 2002

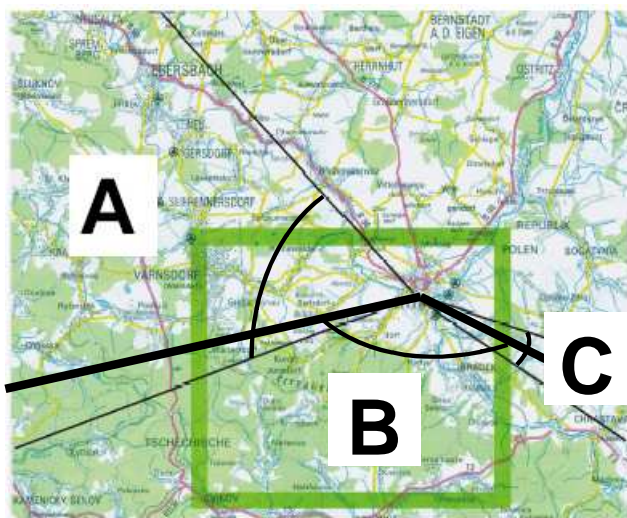
### 7.4.1 Einordnung der Messbedingungen und Witterungsverhältnisse

Zur Untersuchung der Luftqualität in Zittau wurden im Rahmen der Messkampagne verschiedene Komponenten in der Stadtluft über einen Zeitraum von 4 Tagen untersucht.



**Abbildung 7-40:** Meteorologische Bedingungen und Spurengase-Verläufe vom 28.05.02 bis 31.05.02 in Zittau. (KURTENBACH 2002)

Abbildung 7-40 zeigt die meteorologische Bedingungen und Spurengase-Verläufe vom 28.05.02 bis 31.05.02 in Zittau. Während der Kampagne lag allgemein schönes Wetter mit Tagestemperaturen bis zu 34 °C vor. Bis auf den Morgen des 28. Mai konnten keine Niederschläge beobachtet werden. Der Wind kam bei allgemein niedrigen Geschwindigkeiten bis max. 3 m/s aus westlichen bis nordwestlichen Richtungen (A in Abbildung 7-41) und damit nicht aus der Innenstadt Zittaus. Interessant ist der am 30. Mai beginnende Luftmassenwechsel, bei dem eine Änderung der Windrichtung von Nordwest bis Südwest (A in Abbildung 7-41) auf Südwest bis Südost (B in Abbildung 7-41) vorlag. Am 31.05. kam der Wind dann ausschließlich aus Südost (C in Abbildung 7-41).

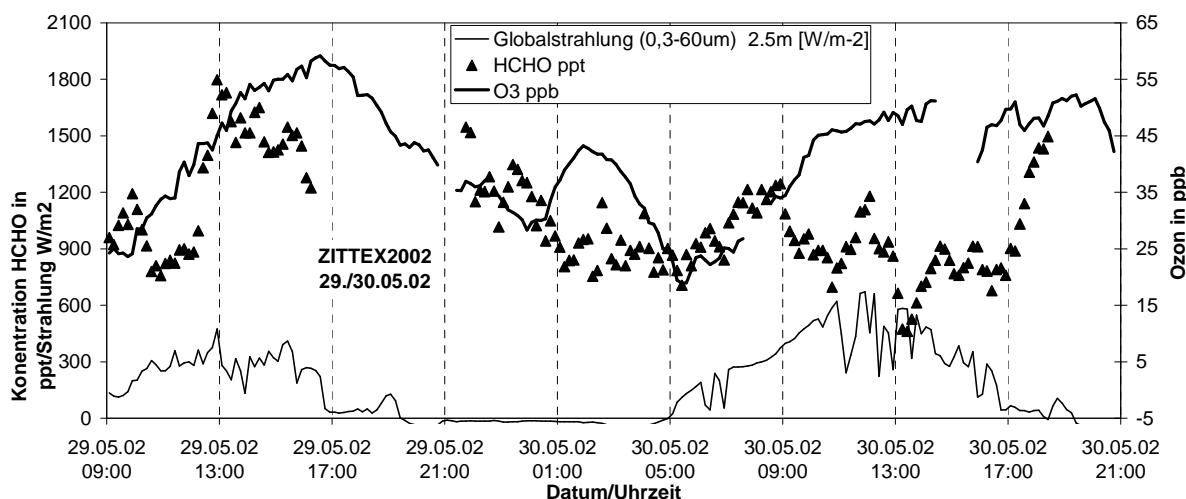


**Abbildung 7-41:** Hauptwindrichtungen während ZITTEX 2002.



Während der Kampagne konnten für Ozon steigende Mischungsverhältnisse zwischen 10 und 60 ppb beobachtet werden (siehe Abbildung 7-40 rechts). Lediglich nach dem Luftmassenwechsel am Ende der Messkampagne ergaben sich wieder geringere Werte, was mit der Reaktion von NO, z. B. aus Emissionen mit Ozon erklärt werden kann. Dies kann anhand der deutlich steigenden NO<sub>x</sub>-Konzentrationen ab der Nacht vom 30./31. Mai belegt werden (s. Abbildung 7-40 rechts). Die dabei beobachteten höheren CO-Konzentrationen am 31.05. weisen darauf hin, dass zu diesem Zeitpunkt die untersuchten Luftmassen stärker anthropogen geprägt waren.

Allgemein ergibt sich eine gute Korrelation zwischen NO<sub>x</sub> und CO, so dass hier auf gemeinsame Quellen durch Emissionen geschlossen werden kann. Neben Stickoxiden (NO, NO<sub>2</sub>) und Ozon (s. Abbildung 7-40 rechts) wurden salpetriger Säure, VOC, oxigenierte VOC und Partikel gemessen. Die Ergebnisse zeigen, dass die gemessenen Werte eher typisch für gering anthropogen beeinflusste Gebiete sind. Die mittlere Stickoxid-Belastung von 3,76 ppb NO<sub>2</sub> und 0,13 ppb HONO ist relativ gering.



**Abbildung 7-42:** Globalstrahlung, Ozon- und Formaldehydkonzentration vom 28.05.02 bis 31.05.02 in Zittau (KURTENBACH 2002).

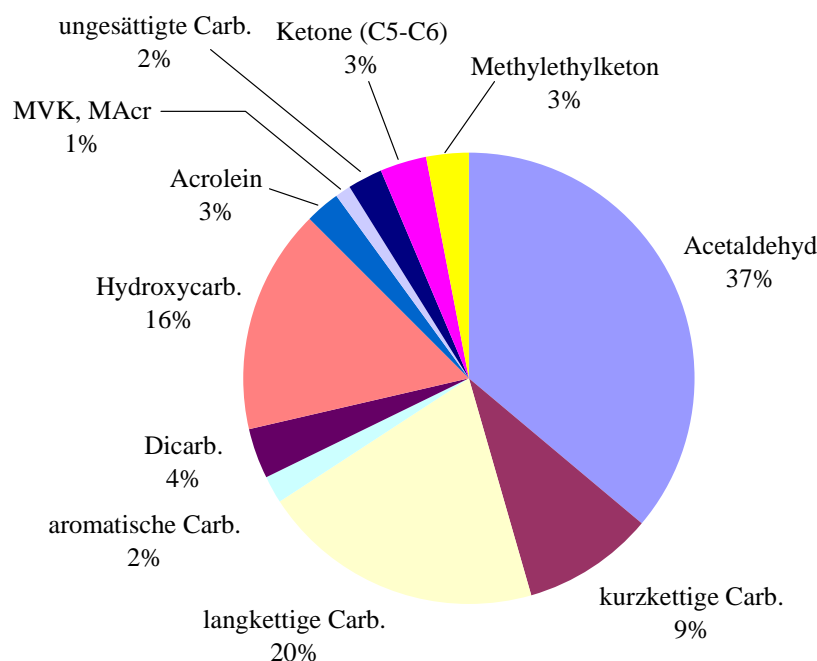
Abbildung 7-42 zeigt Globalstrahlung, Ozon- und Formaldehydkonzentration während der Messphasen. Die Ozonwerte bewegen sich zwischen 30 und 60 ppb. Aus den Zeitreihen für Ozon und Formaldehyd wird ebenfalls deutlich, dass Zittau im Beobachtungszeitraum keiner großen Belastung durch Photosmog ausgesetzt war. Die Mittel- und Extremwerte für beide Spurenstoffe sind auch eher typisch für Gebiete mit geringer Schadstoffbelastung.

#### 7.4.2 Ergebnisse der Messungen der Carbonylverbindungen

Während der Messkampagne ZITTEX 2002 wurden 28 Carbonylverbindungen in den Luftproben identifiziert und von 23 Carbonylverbindungen konnten Tagesprofile erstellt werden. Bei den übrigen Carbonylverbindungen lagen die Konzentrationen nahe der Nachweisgrenze (3-Hexanon, Undecanal) oder sie konnten aufgrund von Blindwert-

überlagerungen oder zu hoher Flüchtigkeit nicht quantifiziert werden (Formaldehyd s.o., Aceton, Decanal). Die Carbonylmessungen fanden am 28.05.02 und am 29./30.05.02 statt. Am 28.05. wurden aufgrund der schlechten Witterung nur 6 Kartuschen beprobt. Bei den Messungen am 29./30.05. wurden stündlich (nachts 2-stündlich) über einen Zeitraum von 36 Stunden Proben genommen.

Die mittlere Gesamtkonzentration der in Zittau gemessenen Carbonylverbindungen beträgt 1,49 ppbV. Das ist, im Vergleich zu der in Darmstadt auf der Lichtwiese (3,8 ppbV) und der im Odenwald (2,5 ppbV) gemessenen Gesamtkonzentrationen, relativ wenig. Dieses Ergebnis zeigt, dass das weitere Umland des Messortes eine sehr wichtige Rolle spielt. Mitten im Odenwald, der nahe dem Rhein-Main-Gebiet liegt, wurde eine deutlich höhere Gesamtkonzentration an Carbonylen gemessen als am Ortsrand von Zittau. Interessant ist auch ein Vergleich der relativen Verteilungen der Carbonylkonzentrationen: Sind die in Darmstadt und in Zittau gemessenen relativen Verteilungen identisch? Auskunft darüber geben die Kreisdiagramme in Abbildung 7-10 und Abbildung 7-43.



**Abbildung 7-43:** Relative Verteilung der mittleren Konzentrationen der Carbonylverbindungen in Zittau, 29.05.02, 10.15-16.15 Uhr.

Die Summe der homologen Aldehyde ist in Zittau und Darmstadt mit 67 % identisch. Die 67 % sind allerdings unterschiedlich aufgeteilt: in Darmstadt wurden 8 % weniger Acetaldehyd und dafür mehr langkettige Aldehyde nachgewiesen. Außerdem wurden in Zittau relativ gesehen doppelt so viele aromatische Carbonylverbindungen gefunden wie in Darmstadt. Abweichend verhalten sich auch die prozentualen Verhältnisse der Dicarbonyle

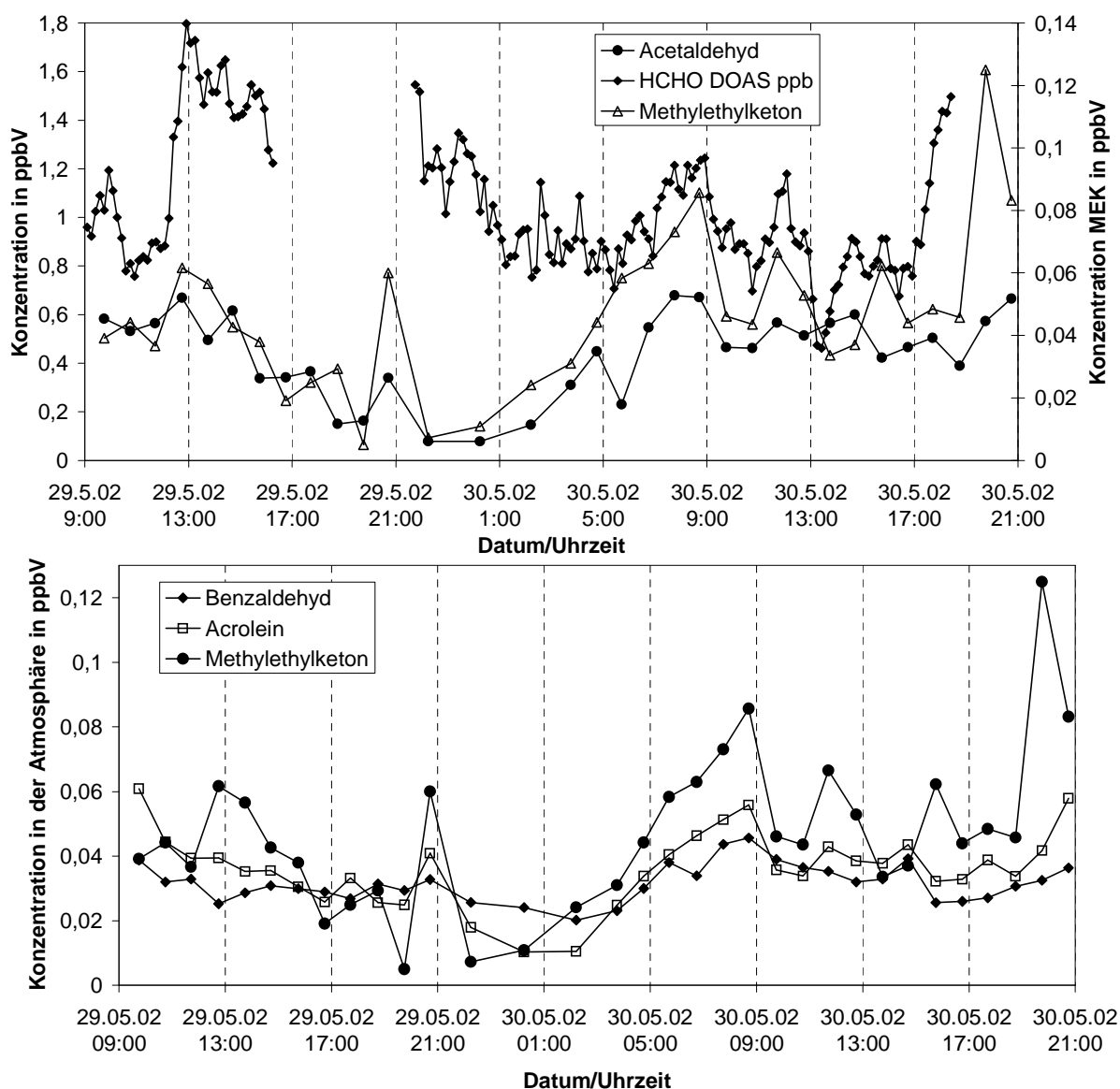
und Hydroxycarbonyle. Während in Darmstadt der Anteil an Dicarbonylen 10 % beträgt, wurden in Zittau nur 4 % gefunden. Bei den Hydroxycarbonylverbindungen verhält es sich umgekehrt: Es wurde fast der doppelte Anteil an Hydroxycarbonylverbindungen in Zittau (14 %) ermittelt als in Darmstadt (8 %). Nicht erwartet wurden die geringen Anteile an Methacrolein und Methylvinylketon (1 %). Relativ gesehen wurde in Zittau nur ein Drittel der prozentualen Verteilung der in Darmstadt nachgewiesenen Konzentrationen an MVK und MAcr gefunden. Diese Ergebnisse lassen sich mit der Lage Zittaus und mit der dominierenden Windrichtung, die während der Messung vorlag, erklären. Bei der Messung am 29.5. kam der Wind aus westlichen Richtungen und drehte im Laufe des 30.5. auf südwestlich Richtung. Westlich von Zittau liegen größere Waldvorkommen in einer Entfernung von ca. 24 km (s. Abbildung 7-44). Da MVK und MAcr bei sommerlichen Verhältnissen nur eine Lebensdauer von 1,6-2,5 (MVK) bzw. 0,9-1,1 (MAcr, s. Tabelle 7-7) Stunden haben, reagierten sie, bei einer Windgeschwindigkeit von höchstens 11 km/h, bis Zittau schon größtenteils zu sekundären Isoprenabbauprodukten (Hydroxyacetone, Glykolaldehyd) und wurden daher nur in geringer Konzentration detektiert. Mit diesem Sachverhalt ließen sich wiederum die hohen Hydroxycarbonylanteile erklären. Die oben beschriebenen niedrigeren Dicarbonylanteile könnten einen weiteren Hinweis auf geringere anthropogene Einflüsse geben, da hohe Methylglyoxalwerte häufig mit hohem Verkehrsaufkommen und hohen CO-Werten einhergehen.



**Abbildung 7-44:** Entfernung Wald – Zittau, Bildquelle: Google Earth.

Über die Konzentrationsverläufe aller Analyten lässt sich allgemein sagen, dass sie ausgeprägte Tagesmaxima zeigen, die je nach Analyt zu verschiedenen Tageszeiten auftreten. Bei den homologen Aldehyden, sowie Isobutanal, Acrolein und Benzaldehyd tritt das Maximum um 9 Uhr auf, bei den Hydroxycarbonylverbindungen (Glykolaldehyd und

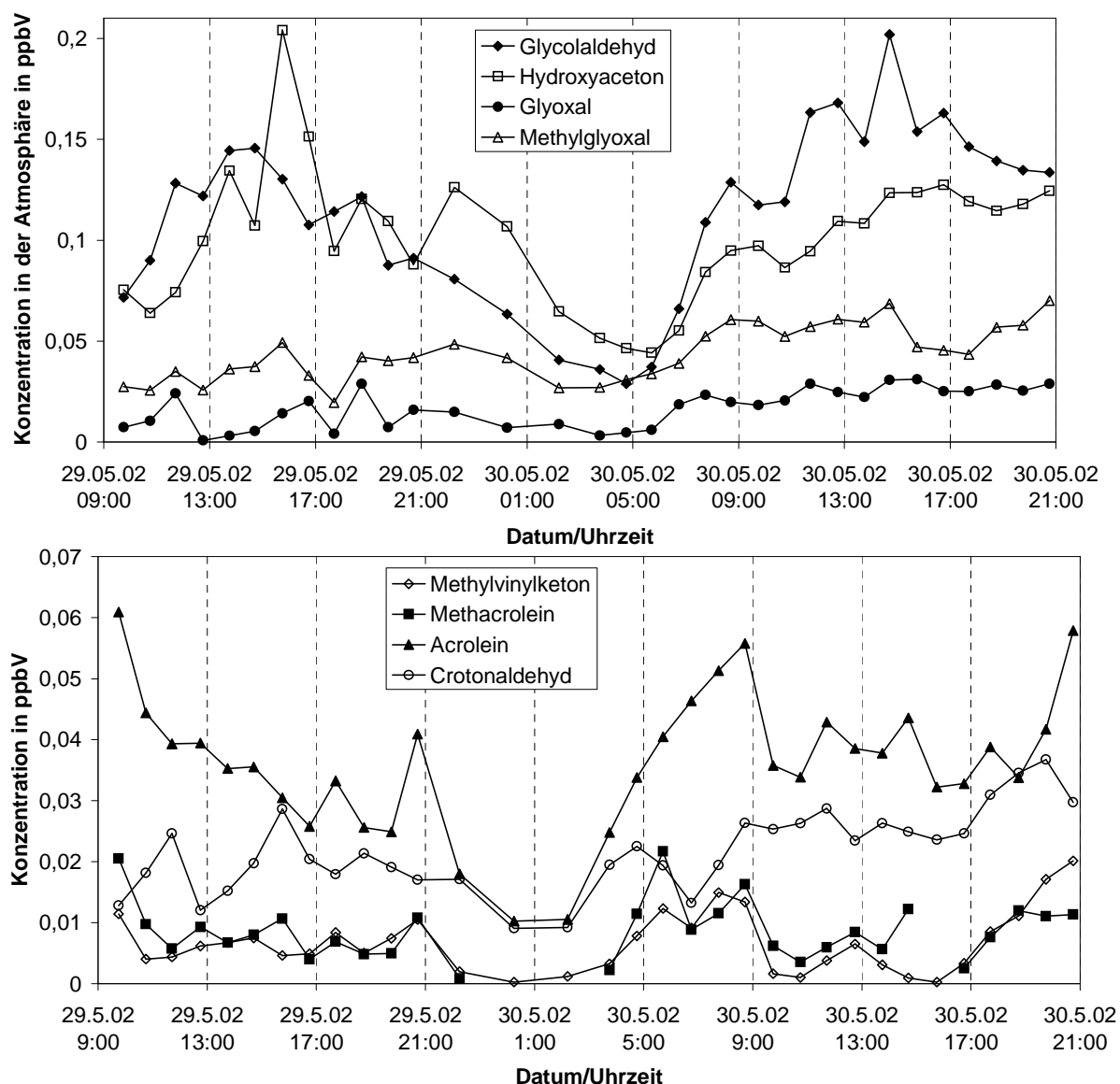
Hydroxyacetone) erst gegen 15-16 Uhr. Dieses Phänomen, das auch bei den Tagesprofilen in Darmstadt schon mehrfach beobachtet werden konnte, lässt sich meist durch unterschiedliche Quellen und verschiedene Abbauraten erklären. Fast allen Analyten gemein ist, dass die Konzentrationen am 2. Tag der Messung, am 30.05.02, wesentlich höher lagen als am ersten Tag. Der Grund für diese Beobachtung ist der dokumentierte Windrichtungswechsel (s.o.). Weiterhin gut zu erkennen sind die Konzentrationsminima aller Substanzen in der Nacht, die allerdings auch zu verschiedenen Zeiten erreicht werden. Bei den oben dargestellten „anthropogenen“ Carbonylverbindungen werden die Nachtminima vor Mitternacht erreicht. Das spricht für eine schnelle Abbaurate bzw. wenig Emissionen (je nachdem ob sekundärer oder primärer Analyt) zu dieser Zeit.



**Abbildung 7-45:** Konzentrationsverläufe verschiedener Carbonylverbindungen, Zittau, 29.-30.05.02. DOAS Aufnahmen (TRICK UND VEITEL, 2002).

Interessant ist der Vergleich des vom DOAS (Differentielle optische Absorptionsspektroskopie) gemessenen Formaldehyds (TRICK UND VEITEL, 2002) mit Acetaldehyd. Es ist

bekannt, dass beide großteils Abbauprodukte höherer Kohlenwasserstoffe und anderer Vorläufersubstanzen sind. Beide Analyten zeigen, wie zu erwarten, ähnliche Konzentrationsverläufe, wie in Abbildung 7-45 oben zu sehen. Besonders gut stimmen die Verläufe am 30.5. zwischen 5 und 17 Uhr überein und das trotz der sehr unterschiedlichen Analysemethodik. Einen ebenfalls gut übereinstimmenden Konzentrationsverlauf mit Form- und Acetaldehyd zeigt MEK. Dies lässt auch bei diesem Analyt auf eine identische Quelle schließen. Weitere anthropogen erzeugte Carbonylverbindungen (s. Abbildung 7-46 unten) haben ebenfalls einen ähnlichen Konzentrationsverlauf, was die These identischer Quellen untermauert.



**Abbildung 7-46:** Konzentrationsverläufe verschiedener Carbonylverbindungen, Zittau, 29./30.05.02.

Ganz anders sieht der Verlauf der Mischungsverhältnisse der sekundären Carbonylverbindungen aus (Abbildung 7-46, oben). Die Tagesmaxima werden erst nach 13 Uhr erreicht

und die Nachtminima erst gegen 2 bzw. 5 Uhr. Auffällig ist, dass am zweiten Messtag die Konzentration von Glykolaldehyd über die von Hydroxyacteon steigt. Im Gegensatz dazu ist das Verhältnis zwischen Methylglyoxal und Glyoxal über die zwei Messtage hinweg relativ stabil. Auch der Verlauf des Verhältnisses HAct/Megly verhält sich konstant. Die Konzentrationen von MVK und MAcr (siehe Abbildung 7-46, unten) sind, wie schon oben beschrieben, sehr gering. Die Ursache für dieses Ergebnis ist das Fehlen naher Isoprenquellen. Vergleicht man die Verläufe der Mischungsverhältnisse von MVK und MAcr mit anderen Analyten, so fällt auf, dass sie nur Verläufen von anthropogenen Substanzen, wie z. B. Acrolein und Crotonaldehyd ähneln. Das könnte ein Hinweis darauf sein, dass die gemessenen Konzentrationen von MVK und MAcr in erster Linie anthropogener Herkunft sind. Ein weiterer Anhaltspunkt ist das deutlich niedrigere Verhältnis von MVK/MAcr (0,88) im Vergleich zu dem berechneten Verhältnis aus dem Isoprenabbau (1-2). In folgender Tabelle sind, wie schon in Tabelle 7-5, die reinen Isoprenverhältnisse für unterschiedliche Messorte dargestellt. Zusätzlich sind die mittleren Tagverhältnisse von Zittau angegeben.

**Tabelle 7-11:** Verhältnisse der Tagesmittelwerte der Isoprenabbauprodukte an den vier Messorten, in Zittau und berechnete Verhältnisse beim reinen Isoprenabbau (SPAULDING ET AL. 2003).

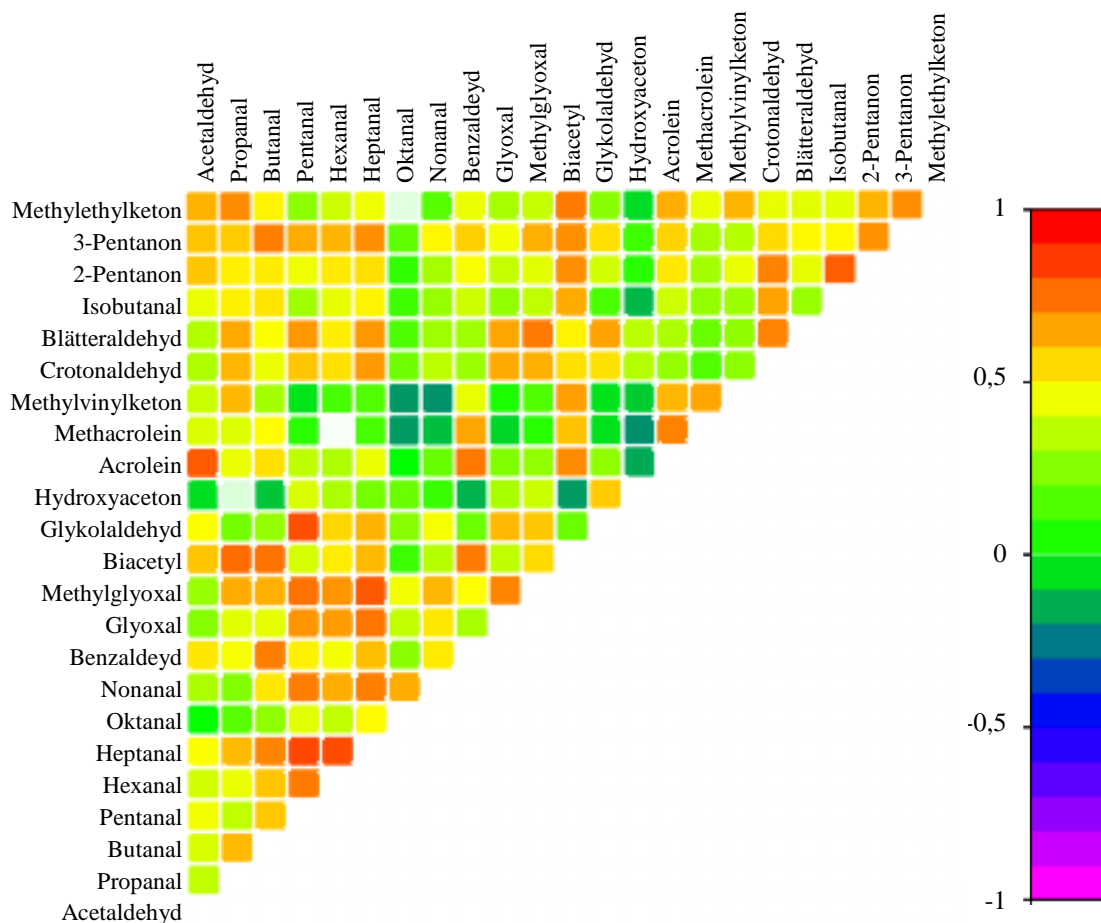
	Tunnel	Straße	Lichtwiese	Wald	<b>Zittau</b>	reiner Isoprenabbau nach SPAULDING
MVK/MAcr	0,84	1,1	1,2	1,0	<b>0,88</b>	1,4
Megly/Gly	1,0	3,3	1,7	4,3	<b>4,4</b>	3,0
HAct/GAld	1,0	0,22	0,39	0,45	<b>0,87</b>	1,6
HAct/Megly	0,60	0,16	0,30	0,35	<b>2,6</b>	4,8
GAld/Megly	0,57	0,74	0,76	0,78	<b>3,0</b>	3,0

In der Tabelle ist zu sehen, dass außer dem MVK/MAcr-Verhältnis alle Zittau-Verhältnisse näher am reinen Isoprenabbau liegen als die Verhältnisse, die an den anderen Messorten ermittelt wurden. Der Verhältniswert von GAld/Megly entspricht sogar genau dem berechneten Wert (3,0). Mit einem Wert von 2,6 liegt das Verhältnis HAct/Megly ebenfalls deutlich näher an den berechneten 4,8, als bei anderen Messungen zuvor. Das Verhältnis Megly/Gly entspricht dem gemessenen Wert für den Wald und liegt damit deutlich höher als das an der Lichtwiese.

Die Verläufe der in Zittau aufgenommenen Mischungsverhältnisse (Abbildung 7-45 und Abbildung 7-46) stimmen mit denen an der Lichtwiese der TU-Darmstadt (z. B. Abbildung 7-12 und Abbildung 7-13) unter ähnlichen Bedingungen (Jahreszeit, Strahlung) größtenteils

überein. Große Abweichungen gibt es bei einem direkten Vergleich der Mischungsverhältnisse. So konnten in Zittau keine Tolylaldehyde nachgewiesen werden. In Darmstadt wurden Tylaldehyde und auch Xylaldehyde dagegen gelegentlich in geringen Mengen gefunden. Das mittlere Mischungsverhältnis an Acrolein in Zittau (38 pptV) ist ungefähr halb so hoch wie in Darmstadt (67 pptV). Bei Benzaldehyd, ebenfalls ein Aldehyd anthropogener Herkunft, wurden identische mittlere Konzentrationen festgestellt. Eine Diskrepanz erkennt man auch bei einem Vergleich mit den Darmstädter Methacrolein- und Methylvinylketon-Mischungsverhältnissen, die Werte in Zittau liegen um den Faktor 4 niedriger.

Wie bei einigen zuvor behandelten Messungen von Aldehyden und Ketonen wurde auch hier ein Diagramm aller Korrelationskoeffizienten erstellt, um Ähnlichkeiten im Konzentrationsverlauf aller gemessenen Carbonylverbindungen zu erkennen. Folgende Abbildung zeigt dieses Korrelationsdiagramm für die 36-Stundenmessung in Zittau.



**Abbildung 7-47:** Darstellung sämtlicher Korrelationskoeffizienten, Zittau 29./30.05.02.

Das oben nur qualitativ beschriebene Phänomen, dass der Verlauf von MAcr und MVK ausschließlich anthropogenen Analyten ähnelt, wird hier durch die Korrelationen bestätigt.

Höhere Korrelationskoeffizienten finden sich bei MAcr und MVK nur mit Acrolein, Biacetyl, Benzaldehyd, Methylethylketon und Propanal. Korrelationen mit biogenen Analyten ergeben nur geringe Korrelationskoeffizienten und sogar Antikorrelationen (Octanal und Nonanal). Eine Beurteilung, welcher Herkunft Methylglyoxal und Glyoxal sind, kommt zu einem anderen Ergebnis. Hier überwiegen die Korrelationen mit den biogenen Analyten (Hexanal, Heptanal, Blätteraldehyd, Glykolaldehyd; 3-Pentanon und Nonanal nur bei Methylglyoxal). Außer Korrelationen mit biogenen Analyten erkennt man bei Methylglyoxal zusätzlich Korrelationen mit anthropogenen Analyten (Crotonaldehyd, Biacetyl, Propanal und Butanal), was die schon zuvor vermutete biogene und anthropogene Herkunft bestätigt.

**Tabelle 7-12:** Zusammenfassung der Ergebnisse aus Abbildung 7-47.

	biogen	anthropogen
primär	Blätteraldehyd, Pentanal, Heptanal, (Hexanal)	Acrolein, Acetaldehyd, Benzaldehyd, Propanal, Butanal, Biacetyl, Methylethylketon
sekundär	Pentanal, Hexanal, Heptanal, Nonanal, Glyoxal, Glykolaldehyd, Hydroxyaceton, Methylglyoxal,	Biacetyl, Propanal, 2-Pentanon, Isobutanal, Methylglyoxal, 3-Pentanon, Benzaldehyd, Crotonaldehyd, Methylvinylketon, Methacrolein

Zusammenfassend kann man sagen, dass in Zittau eine geringere Gesamtkonzentration an Carbonylverbindungen zum Zeitpunkt der Messung vorgelegen hat. Die Emissionen von Natur und Mensch und durch Oxidation sind deutlich geringer (Faktor 2,5) als z. B. an der Lichtwiese. Allerdings besteht relativ gesehen ein höherer Anteil an anthropogenen Substanzen (höhere Anteile an Benzaldehyd und Acrolein, während die Anteile von Methacrolein und Methylvinylketon geringer sind). Die Luft in Zittau enthält somit weniger Carbonylverbindungen als die in Darmstadt, ein grösserer Anteil fällt dabei auf die (primären) anthropogenen Verbindungen.



### 7.5 *Quantitative Bestimmung des anthropogenen und biogenen Anteils*

Um einige der in Kapitel 7.2 gemachten Abschätzungen bezüglich anthropogener und biogener Anteile quantifizieren zu können, werden nach SPAULDING ET AL. 2003 multilineare Regressionen zwischen Photooxidationsprodukten und deren Precursoren und Tracern berechnet. Der Hintergrund für diese Vorgehensweise ist, dass Photooxidationsprodukte von verschiedenen Quellen produziert werden. Einerseits werden sie über photochemische Vorgänge aus einer oder auch mehreren Vorgängersubstanzen (Precursor) gebildet, andererseits auch primär aus biogenen oder anthropogenen Quellen emittiert. Bei dem Ansatz beschränkt man sich auf die Hauptquellen. Da die primären Quellenstärken schwer direkt zu bestimmen sind, werden für sie sogenannte Markersubstanzen (Tracer) ausgewählt, die im Idealfall parallel zu der Analytsubstanz emittiert werden, deren Herkunft aber gleichzeitig eindeutig zuzuordnen ist. Um nun zu ermitteln, wie hoch der Anteil der verschiedenen Quellen ist, werden die Photooxidationsprodukte als multilineare Funktion von Precursor und Tracer zusammen mit dem Hintergrund (s. u.) dargestellt. Die Zusammensetzung der Gleichung ist somit abhängig vom Analyten. Allgemein gilt:

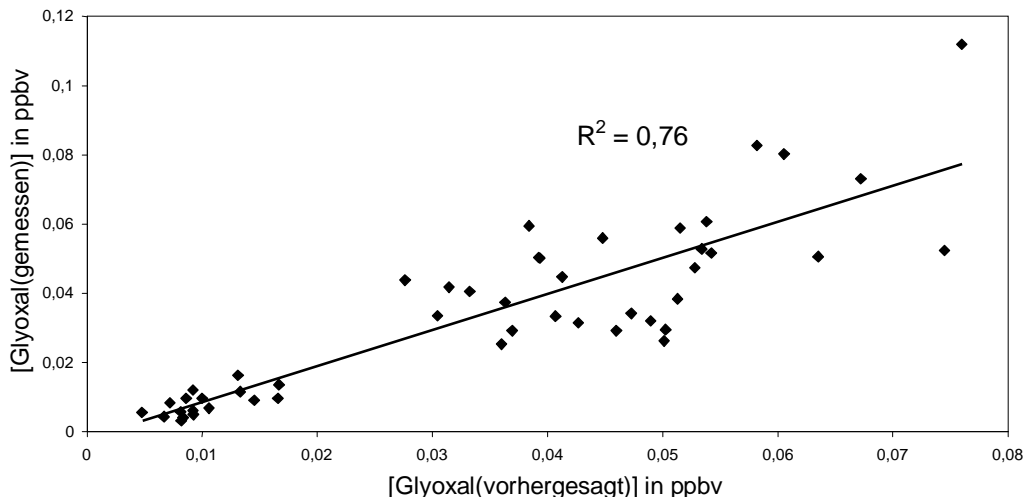
$$[\text{Photoox}]_{\text{vorhergesagt}} = a \cdot [\text{Precursor}] + b \cdot [\text{Tracer}] + c \quad \text{Gl. 7-4}$$

Das gemessene Mischungsverhältnis  $[\text{Photoox}]_{\text{gemessen}}$  soll nun mit einem über die multilineare Regression vorhergesagten Wert  $[\text{Photoox}]_{\text{vorhergesagt}}$  verglichen werden. Die Parameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  der Regressionsgleichung werden unter Verwendung der Methode der Minimierung der Summe der Abstandsquadrate bestimmt. Sie geben an, wie sehr die jeweiligen Anteile zur Gesamtheit beitragen. Der Parameter  $c$  stellt den unbestimmbaren Hintergrund dar, d. h. die Quellen, die nicht erfasst werden können, da entweder ein geeigneter Tracer fehlt oder die Quelle an sich noch nicht bekannt ist.

Wählt man als Photooxidationsprodukt z. B. Glyoxal, ist eine der bekannten Quellen Glykolaldehyd, das zu Glyoxal oxidiert wird. Glykolaldehyd ist demzufolge ein wichtiger Precursor. Weiterhin entsteht Glyoxal primär bei Verbrennungen, wie in Kraftfahrzeugmotoren, bzw. sekundär aus Produkten, die ebenfalls bei Verbrennungen entstehen. Ein Tracer für Verbrennungsprozesse ist CO. Die Gleichung für Glyoxal sieht daher wie folgt aus:

$$[\text{Glyoxal}]_{\text{vorhergesagt}} = a \cdot [\text{Glykolald}] + b \cdot [\text{CO}] + c \quad \text{Gl. 7-5}$$

Das durch das multilineare Modell (Gl. 7-4) vorhergesagte Mischungsverhältnis des Photooxidationsproduktes kann in einem x-y-Diagramm (s. Abbildung 7-48) dem gemessenen Mischungsverhältnis gegenübergestellt werden. Das Bestimmtheitsmass  $R^2$  gibt Auskunft über die Güte mit der das Modell (Gl. 7-5) die gemessenen Werte vorhersagt.



**Abbildung 7-48:** Korrelation zwischen gemessenem und aus dem multilinearen Modell (Gl. 7-5) vorhergesagten Mischungsverhältnis von Glyoxal.

In einem nächsten Schritt kann, wie in der Veröffentlichung von SCHADE UND GOLDSTEIN 2001 vorgeschlagen, aus den berechneten Parametern  $a$ ,  $b$  und  $c$  die Verteilung der biogenen und anthropogenen Anteile bestimmt werden. Dieser Schritt ist aber nur dann sinnvoll, wenn das Modell gut ist, d. h. wenn  $R^2$  groß genug ist. Bei einer hohen Anzahl von Messwerten wurde ein  $R^2 > 0,3$  als ausreichend betrachtet. Hat man nur wenige Daten zu Verfügung sollte  $R^2 > 0,5$  betragen. Zur Berechnung des jeweiligen Anteils an biogenen und anthropogenen Emissionen werden die Steigungen  $a$  und  $b$  mit dem entsprechenden Median  $x$  der Precursor- bzw. Tracer-Mischungsverhältnisse multipliziert und durch die Summe der Einzelbeträge inklusive korrigiertem Hintergrund dividiert. Für den korrigierte Hintergrund (= Background) wird zu dem berechneten Achsenabschnitt  $c$  die berechneten Steigungen  $a$  und  $b$ , jeweils multipliziert mit der Nachweisgrenze (NWG) des Precursors oder des Tracers, addiert. Dieser Korrekturterm enthält die Nachweisgrenze des Messgeräts oder der analytischen Methode.

$$\text{Background} = c + a \cdot \text{NWG}(\text{Precursor}) + b \cdot \text{NWG}(\text{Tracer}) \quad \text{Gl. 7-6}$$

Für den anthropogenen Anteil eines Photooxidationsproduktes sieht die Rechnung folgendermaßen aus:

$$\text{Anteil}_{\text{anthropogen}} (\%) = \frac{b \cdot x(\text{CO})}{a \cdot x(\text{Precursor}) + b \cdot x(\text{CO}) + \text{Background}} \cdot 100 \quad \text{Gl. 7-7}$$

Die

multilineare Regressionsuntersuchung wurde an einer Feldmessung mit möglichst vielen Datenpunkten ( $N = 48$ ) und einer relativ einheitlichen Windrichtung ausgeführt (Messung an der Lichtwiese, Darmstadt, vom 14.-16.8.02). Als Analyten wurden Glyoxal und Glykolaldehyd ausgesucht, wobei Methylvinylketon der Precursor von Glykolaldehyd und Glykolaldehyd der Precursor von Glyoxal ist (s. Abbildung 4-1).

Für die Aufschlüsselung in einen biogenen und anthropogenen Anteil ist allerdings die Voraussetzung notwendig, dass Methylvinylketon (MVK) ausschließlich biogener Herkunft ist. Der berechnete Korrelationskoeffizient für MVK und CO beträgt in diesem Fall  $R^2 = 0,25$  und ist somit zu hoch um einen anthropogenen Einfluß auszuschließen. Aus diesem Grund wurde statt dem Precursor MVK für die Bestimmung des biogenen Anteils ein Tracer (Nonanal) ausgewählt. Es ist bekannt, dass Nonanal zu großen Teilen biogener Herkunft ist, der Korrelationkoeffizient mit CO ist gering ( $R^2 = 0,024$ ). Die Korrelationen  $R^2$  von Glyoxal und Glykolaldehyd mit CO betragen 0,0001 und 0,0031, sind folglich ebenfalls sehr gering. Die anfangs beschriebene Gleichung (Gl. 7-4) wird deshalb für Glykolaldehyd abgeändert in:

$$[\text{Glykolald}]_{\text{vorhergesagt}} = a \cdot [\text{Nonanal}] + b \cdot [\text{CO}] + c \quad \text{Gl. 7-8}$$

Einige Ergebnisse der numerischen Berechnung und die daraus bestimmten Verteilungen sind in folgender Tabelle wiedergegeben.

**Tabelle 7-13:** Ergebnisse der Rechnungen zur Bestimmung der Herkunft. Für die Berechnung von Glykolaldehyd wurde zunächst der Precursor MVK als biogener Tracer angenommen, dann korrigiert, nach Gl. 7-8, Nonanal.

Verbindung	Achsenabschnitt c in ppb	$R^2$	Background in ppb	Verteilung		
				biogen %	anthropogen %	Hintergrund %
Glyoxal	$4 \times 10^{-08}$	0,76	0,0011	50	2	48
Glykolaldehyd <sup>1</sup>	0,0964	0,14	0,1042	34	0	66
Glykolaldehyd <sup>2</sup>	0,0692	0,34	0,0740	53	0	47

<sup>1</sup>: aus [MVK] und [CO]; <sup>2</sup>: aus [Nonanal] und [CO];  $R^2$  gibt die Übereinstimmung zwischen Modellvorhersage und Messwerten an.

Die Angabe der Verteilungen von Glyoxal basieren auf der Berechnung, dass 95 % des Glyoxals aus der Glykolaldehyd-Photooxidation stammen, 2 % anthropogen und 3 % Hintergrund sind (Ergebnis der Lösung von Gl. 7.5). Die 95 % der Glykolaldehyd-Photooxidation teilen sich durch Multiplikation mit den Ergebnissen aus der Glykolaldehydberechnung auf in 50 % biogenen Anteil, 0 % anthropogenen Anteil und 45 %

Hintergrund. Somit ergeben sich für Glyoxal: 50 % für den biogenen Anteil, 0 % + 2 % für den anthropogenen Anteil und 45 % + 3 % für den Hintergrund (s. Tabelle 7-13).

Die Güte der Modelle fällt in diesem Beispiel sehr unterschiedlich aus. Für Glyoxal passt das Modell (nach Gl. 7-5) ausgesprochen gut (hohes  $R^2$ ). Die Berechnung für Glykolaldehyd über Methylvinylketon ist hingegen nicht verwendbar, da das Bestimmtheitsmaß zu gering ist ( $R^2 = 0,14$ ), das Modell also nicht passt. Das Modell für Glykolaldehyd mit Nonanal passt mäßig gut, wobei  $R^2$  hier schon deutlich kleiner ist als bei Glyoxal. Die Verteilungen zeigen, dass der biogene Anteil an Glykolaldehyd und entsprechend auch an Glyoxal deutlich dominiert. Anthropogene Einflüsse für das Glyoxal sind sehr gering (2 %). Die Verteilungsberechnung für Glykolaldehyd mit Nonanal zeigt keinerlei direkte anthropogene Einflüsse. Eine indirekte anthropogene Einflussnahme steckt aber sicherlich im berechneten Hintergrund, in den sozusagen alles einfließt, was nicht auf das Modell passt.

Die Verwendung von Nonanal als biogenen Precursor für Glykolaldehyd ist allerdings nicht ganz unproblematisch, da die Geschwindigkeitskonstanten für den OH-Abbau von Nonanal und Glykolaldehyd sehr unterschiedlich sind: Nonanal  $3,60\text{E-}11 \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (BOWMAN ET AL. 2003), Glykolaldehyd  $9,9\text{E-}12 \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (ATKINSON 1994). Die Lebensdauer von Glykolaldehyd ist dementsprechend deutlich länger, d. h. das „ältere“ biogene Glykolaldehyd wird bei Verwendung von Nonanal als biogenen Tracer nicht mehr als solches erkannt. Ein weiteres Problem ist, dass biogenes Glykolaldehyd in erster Linie nicht primär gebildet wird, sondern ein Folgeprodukt von MVK ist, das aus Isopren gebildet wird. Nonanal dagegen wird primär emittiert und sekundär beim Abbau von Ölsäure gebildet. Aus den genannten Gründen ist die nur mäßige Übereinstimmung mit dem Modell Gl. 7-8 (das Maß ist das Bestimmtheitsmaß) nicht verwunderlich.

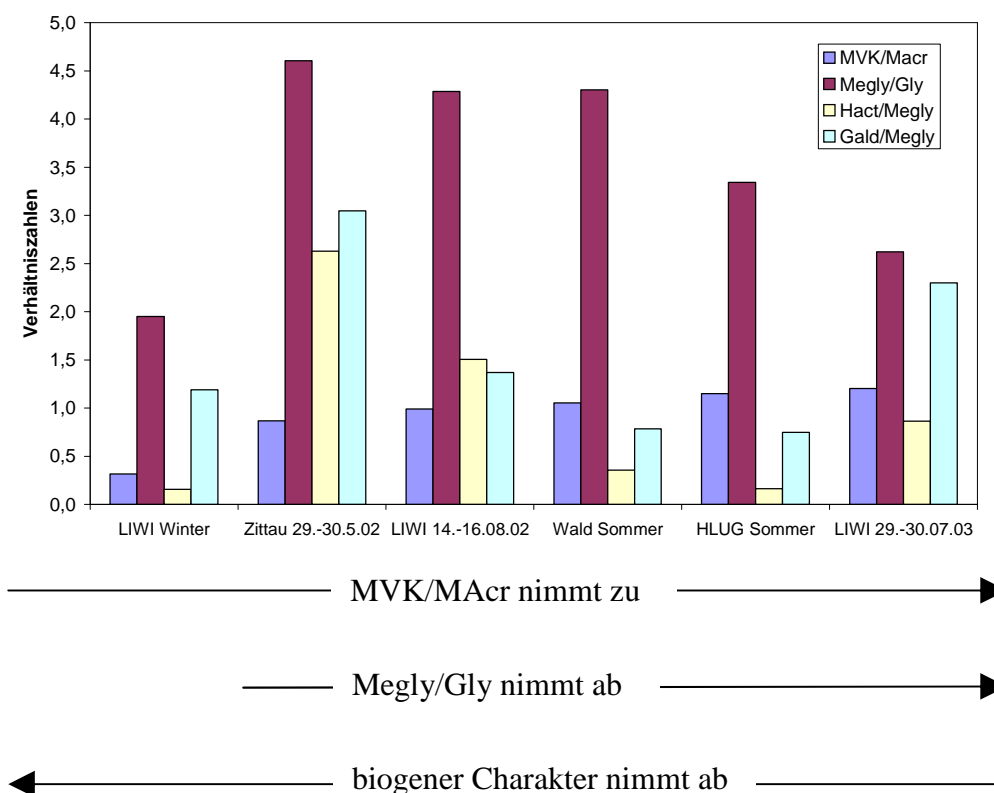
Dieses Ergebnis mit einem hohen biogenen Anteil an Glyoxal passt sehr gut zu der an diesem Tag gemessenen Windrichtung (NNO-OSO). In dieser Richtung befindet sich ein Waldgebiet, dass nur vereinzelt von der B26 nach Aschaffenburg durchbrochen wird.

Für weitere Messereignisse an der Lichtwiese wurde ebenfalls die oben beschriebene Rechnung durchgeführt. Da die Messereignisse aufgrund drehender Windrichtung geteilt werden mussten, ist die Anzahl der Messwerte deutlich niedriger und dadurch weniger aussagekräftig.

## 7.6 Vergleichende Betrachtungen zur qualitativen Bestimmung des biogenen Anteils

Um Voraussagen über biogene und anthropogene Einflüsse machen zu können, müssen Tendenzen erkannt und die oben beschriebenen Ergebnisse generalisiert werden. Für allgemeingültige Aussagen müssten allerdings über die erfassten Messwerte hinaus eine Vielzahl weiterer Messungen durchgeführt werden. Die folgenden Aussagen sind somit nur eingeschränkt gültig und geben nur die Tendenzen der Messergebnisse dieser Arbeit wieder. Vergessen werden darf dabei nicht, dass die Verhältnisse nicht nur von Quellen beeinflusst werden, sondern auch von der Photochemie (z. B. OH-Konzentrationen), d. h. dass die Wintermessung mit den Sommermessungen nur bedingt vergleichbar ist.

Für folgende Graphik sind die in den vorherigen Kapiteln eingeführten mittleren Verhältniszahlen auf Basis des reinen Isoprenabbaus zusammengestellt und nach ansteigendem MVK/Macr-Verhältnis aufgelistet worden. Dabei ergibt sich, mit Ausnahme des Lichtwiesen Winter-Werts, gleichzeitig eine abnehmende Verhältniszahl von Megly/Gly.



**Abbildung 7-49:** Mittelwert der tagsüber bestimmten stündlichen Verhältniszahlen bei verschiedenen Messereignissen auf Basis des Isoprenabbaus.

Nun stellt sich die Frage, ob aus den dargestellten Zusammenhängen sinnvolle allgemeingültige Aussagen gezogen werden können. Aufgrund der in den vorherigen Kapiteln gewonnenen Erkenntnisse über das Verhältnis von MVK/Macr kann man die Aussage

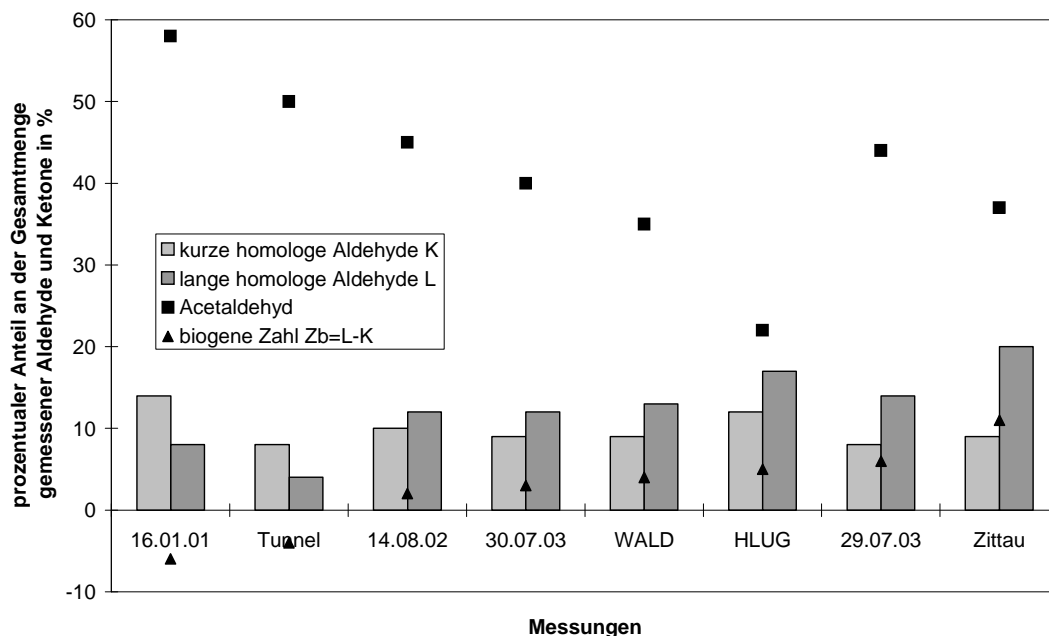
treffen, dass mit zunehmender MVK/MAcr Verhältniszahl der biogene Charakter der untersuchten Luftmassen steigt. Sind die entsprechenden biogenen Quellen weit entfernt, kann man das MVK/MAcr Verhältnis nicht zur Einordnung heranziehen, da MVK und MAcr nur Lebensdauern zwischen 1,3 und 2,5 Stunden besitzen. Der geringste MVK/MAcr-Wert wurde im Winter gemessen, was sinnvoll ist: Die Laubbäume tragen im Winter keine Blätter, in denen Isopren entstehen könnte; durch die tiefen Temperaturen wird selbst der Stoffwechsel von immergrünen Bäumen und Sträuchern heruntergefahren. D. h. das im Winter vorhandene MVK/MAcr geht in erster Linie auf den Verkehr zurück und ist entsprechend niedrig. Niedrig ist auch der Verhältniswert in Zittau. Dort war bei insgesamt geringer Gesamtbelastung ein mäßig hoher anthropogener Anteil (Kapitel 7.4.2) bestimmt worden. Die Karte zeigt in der näheren Umgebung von Zittau keine Waldvorkommen, woraus geschlossen werden kann, dass nahe Isoprenquellen nicht vorhanden sind und aus diesem Grund kein hohes MVK/MAcr-Verhältnis nachgewiesen werden konnte. Das größte gefundene mittlere Verhältnis beträgt 1,2 und wurde bei der Lichtwiesen-Messung vom 29.-30.07.03 gemessen (Kapitel 7.2.2). Auch dieses Ergebnis unterstützt die Feststellung, dass ein hohes MVK/MAcr-Verhältnis für biogenen Charakter spricht. Denn nur bei dieser Messung konnte ein fast vollständig paralleler Verlauf beider Substanzen nachgewiesen werden, der für die Herkunft aus einer gemeinsamen Quelle spricht, nämlich Isopren. Über die anderen drei Messungen eine verlässliche Aussage zu treffen ist schwierig, da hier keine Extrema vorliegen. Sicherlich wäre zu erwarten gewesen, dass im Wald ein höheres MVK/MAcr-Verhältnis vorliegt. Aber auch nicht alle Baumarten sind starke Isoprenemitter.

Das zweite Verhältnis, dass eine sinnvolle Tendenz bei den Messungen erkennen lässt, ist das Verhältnis Megly/Gly. Ein großes Megly/Gly-Verhältnis ( $>3$ ) bedeutet mehr Megly als bei reinem Isoprenabbau, das könnte bedeuten, je größer das Verhältnis desto anthropogener ist die untersuchte Luftmasse. Somit passt, außer bei der Wintermessung, auch diese Annahme relativ gut zu den gemachten Beobachtungen.

Die anderen beiden Verhältnisse lassen sich weniger gut einordnen. Auffällig ist, dass gerade bei der Messung in Zittau die höchsten HAct/Megly- und GAlD/Megly-Verhältnisse gefunden wurden, bei gleichzeitig großem Megly/Gly-Verhältnis, d. h. besonders hohe HAct und GAlD-Werte. Gerade hier ist das MVK/MAcr-Verhältnis als ungewöhnlich gering eingestuft worden. Dies könnte dadurch begründet sein, dass die biogene Quelle in Zittau, anders als in Darmstadt, in einer größeren Entfernung liegt. Die kurzlebigen primären Isoprenfolgeprodukte (MVK und MAcr) haben sich auf dem Weg von der Quelle zum Messort schon in sekundäre Produkte (GAlD und HAct) umgewandelt.

Die gemachten Beobachtungen machen deutlich, dass ein einzelnes Verhältnis für die Einordnung anthropogen/biogen nicht ausreicht. Daher wird im Folgenden eine weitere Kenngröße definiert.

Aufschlussreich ist die vergleichende Betrachtung der langen und kurzen homologen Aldehyde. Abbildung 7-50 zeigt den prozentualen Anteil der lang- und kurzkettigen Aldehyde. Bei sechs von acht gemachten Messungen nehmen die langkettigen Aldehyde einen höheren Anteil ein. Als Vergleich ist der prozentuale Anteil an Acetaldehyd dargestellt. Auf die biogene Zahl  $Z_b$  wird weiter unten im Kapitel eingegangen.



**Abbildung 7-50:** Vergleich des prozentualen Anteils kurzer und langer homologer Aldehyde zusammen mit der prozentualen Differenz dieser beiden Anteile (= biogene Zahl  $Z_b$ ) und des prozentualen Anteils an Acetaldehyd.

In Abbildung 7-50 ist zu erkennen, dass nur bei der Wintermessung (16.01.01) und der Tunnelmessung die kurzen Homologen dominieren. Beschränkt man sich nur auf die primären Quellen, kann man aus diesen Beobachtungen schließen, dass kurzkettige Aldehyde eher anthropogen emittiert werden, langkettige dagegen biogen. Diese Erkenntnis ist nicht neu. Fahrzeuge geben bei der Verbrennung viel Acetaldehyd und kurze Aldehyde ab. Bei entsprechender Witterung kommen durch sekundäre Quellen, z. B. der Abbau von Kohlenwasserstoffen, weitere, meist kurzkettige Carbonylverbindungen hinzu.

Die Werte von der HLUG Messstation Hängelstrasse und aus dem Odenwald sind hier wiederum schwer einzuordnen, da an der HLUG-Station neben hohen kurzkettigen auch sehr hohe Werte an langkettigen Aldehyden gefunden wurden. Die Werte aus dem Wald haben einen hohen Anteil an kurzkettigen Aldehyden, was so ebenfalls nicht erwartet wurde.

Die Zittauer Prozentwerte zeigen durch ihren hohen langkettigen Aldehydwert und geringe Menge kurzkettiger Aldehyde einen relativ hohen biogenen Charakter. Das bestätigt die Annahme zu den Verhältniszahlen weiter oben im Kapitel.

Bestätigt wird auch die Annahme, dass die Luft am 29.7.03 eher von biogenen Einflüssen bestimmt wurde als am 30.9.03 und am 14.6.02. Für diese Bewertungen wurden die 2- und 3-

Tagesmessungen an der Lichtwiese in Darmstadt (s. Kapitel 7.2.1 und 7.2.2) wie fünf einzelne Messtage behandelt.

In Abbildung 7-50 stellt die biogene Zahl  $Z_b$  den Versuch einer Einordnung der verschiedenen Messungen in eine Reihenfolge mit ansteigendem biogenen Charakter dar. Sie setzt sich folgendermaßen zusammen:

$$Z_b = L - K$$

L: prozentualer Anteil an langen homologen Aldehyden (Anzahl der C-Atome ist 6 bis 9)

K: prozentualer Anteil an kurzen homologen Aldehyden (Anzahl der C-Atome ist 3 bis 5 und Isobutanal)

Die Menge an kurzen Aldehyden senkt den biogenen Charakter. Man erhält durch die biogene Zahl  $Z_b$  eine Möglichkeit, aus den erhaltenen Anteilen für kurze und lange homologe Analyten eine schnelle Charakterisierung zu treffen. Eine kleine biogene Zahl ( $Z_b < 4 \%$ ) spricht für einen anthropogenen Charakter der Messung. Große biogene Zahlen ( $Z_b > 5 \%$ ) sprechen dagegen für einen biogenen Charakter.

In folgender Tabelle wird die in dieser Arbeit entwickelte biogene Zahl  $Z_b$  belegt durch einen Vergleich mit den jeweils aktuellen mittleren CO-Werten der Messungen an der Lichtwiese (LIWI) und anderen Messorten. Die CO-Werte werden genutzt als Indikator für anthropogene Einflüsse.

**Tabelle 7-14:** Vergleich der biogene Zahl  $Z_b$  mit CO Werten.

Messung	$Z_b = L-K$ in %	CO in ppm
LIWI 16.01.01	-6	0,36*
Tunnel	-4	2
Feldberg	0	-
LIWI 14.08.02	2	0,22*
LIWI 30.07.03	3	0,23*
Odenwald	4	-
HLUG	5	1,5
LIWI 29.07.03	6	0,18*
LIWI 15.08.02	6	0,15*
LIWI 16.08.02	7	0,18*
Zittau	11	0,14

\* Die CO-Werte stammen von der HLUG-Station Woog, die Werte sind auf die Lichtwiesenbedingungen weitgehend übertragbar, da sie tagesabhängig sind.

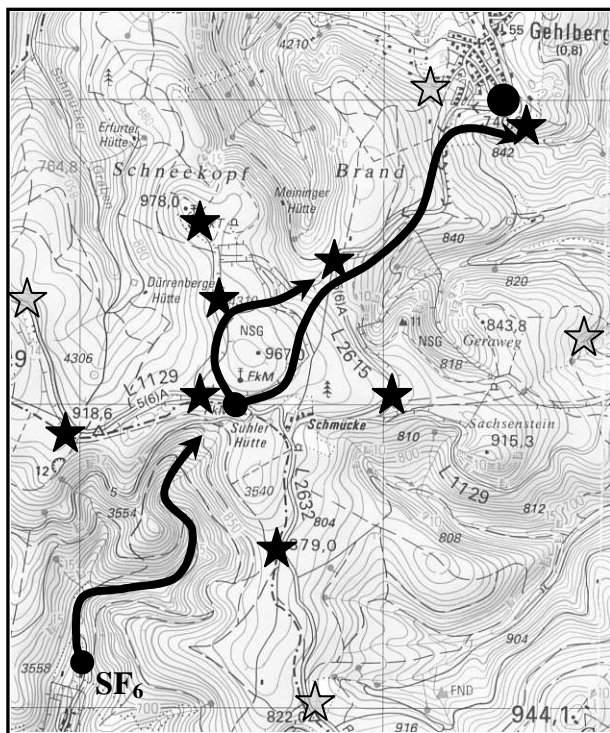
Die an der Lichtwiese gemessenen Werte zeigen bei zunehmender biogener Zahl  $Z_b$  einen abnehmenden mittleren CO-Wert. Die einzelnen Messtage werden dadurch in eine Reihenfolge mit von oben nach unten zunehmendem biogenem Charakter gebracht. Die



Reihenfolge, die sich daraus ergibt, erscheint sinnvoll, da auch die einzelnen Tagesprofile unterschiedlich bzgl. ihres anthropogenen Charakters bewertet wurden (s. Kapitel 7.1 bis 7.4). Aus dem Rahmen fallen dagegen die Messungen an der HLUG-Station H $\ddot{u}$ gelstra $\beta$ e und die Tunnelmessung. Durch ihren besonders hohen CO-Wert w $\ddot{a}$ re auch bei der HLUG Messung eine negative biogene Zahl erwartet worden, also sehr viel mehr kurzkettige Aldehyde als langkettige. F $\ddot{u}$ r die Wald- und die Feldbergmessung stehen leider keine CO-Werte zu Verf $\ddot{u}$ gung. Allerdings passen die Einordnung gut zu den zuvor getroffenen Feststellungen (s. Kapitel 7.1.3, 7.1.4 und 7.3.2). Die Einstufung der Zittaumessung als „am meisten biogen“ von allen untersuchten Messung scheint ebenfalls angebracht, da hier, wie in Kapitel 7.1.4 und 7.4 beschrieben, insgesamt wenig Carbonylverbindungen nachgewiesen wurden und die Analyse weiterer Spurenstoffe auf relativ geringen anthropogenen Einfluss hindeuten.

### 7.7 Feldmesskampagne FEBUKO

Wie schon in Kapitel 5.5.1 beschrieben, wurden beim Verbundprojekt FEBUKO mikrophysikalische und chemische Veränderungen beim Durchgang eines Luftpakets durch eine quasistationäre Wolke untersucht. Die Messungen an drei Standorten (Luv, Lee und auf dem Bergkamm) sollten eine vollständige Beschreibung der Verhältnisse vor, während und nach dem Wolkendurchgang liefern (siehe Kapitel 5.5.2 und Abbildung 5-6). Sowohl dem experimentellen Ansatz als auch der Modellierung liegt das Lagrange'sche Konzept zugrunde (SEINFELD, PANDIS 1998), d. h. ein Luftpaket bewegt sich entlang dem Höhenprofil seiner Trajektorie und erfährt dabei keinerlei Veränderungen aufgrund von Stoffaustausch mit seiner Umgebung. Entscheidend für diese Annahme sind eine genaue Kenntnis der topographischen Verhältnisse und eine gute Wahl der Standorte. Zur Überprüfung der Anströmverhältnisse wurden aus diesem Grund Tracerversuche durchgeführt. Dazu wurde eine inerte gasförmige Substanz, Schwefelhexafluorid  $\text{SF}_6$ , bei entsprechenden Windverhältnissen an der Luv-Station ausgebracht. Fächerförmig wurden anschließend über das gesamte Gebiet Luftproben genommen. Die Ergebnisse lassen sich insoweit interpretieren, dass sich bei SW-Wind die Hauptströmung in unten (s. Abbildung 7-51) dargestellter Weise über den Berg bewegt, d. h. stark orientiert an den eingeschnittenen Tälern, die bei einer SW-Anströmung die Luftmassen zur Überquerung des Kamms zwingt (HEINOLD ET AL. 2005).



**Abbildung 7-51:** Schematische Darstellung möglicher Trajektorien bei der Überströmung des Messgebietes. Die schwarzen Punkte stellen die Messstationen dar. Die Sterne markieren die Orte, an denen Luftproben nach Ausbringung des  $\text{SF}_6$  genommen wurden. Nur an den Orten mit den vollen schwarzen Sternen konnte anschließend  $\text{SF}_6$  nachgewiesen werden.

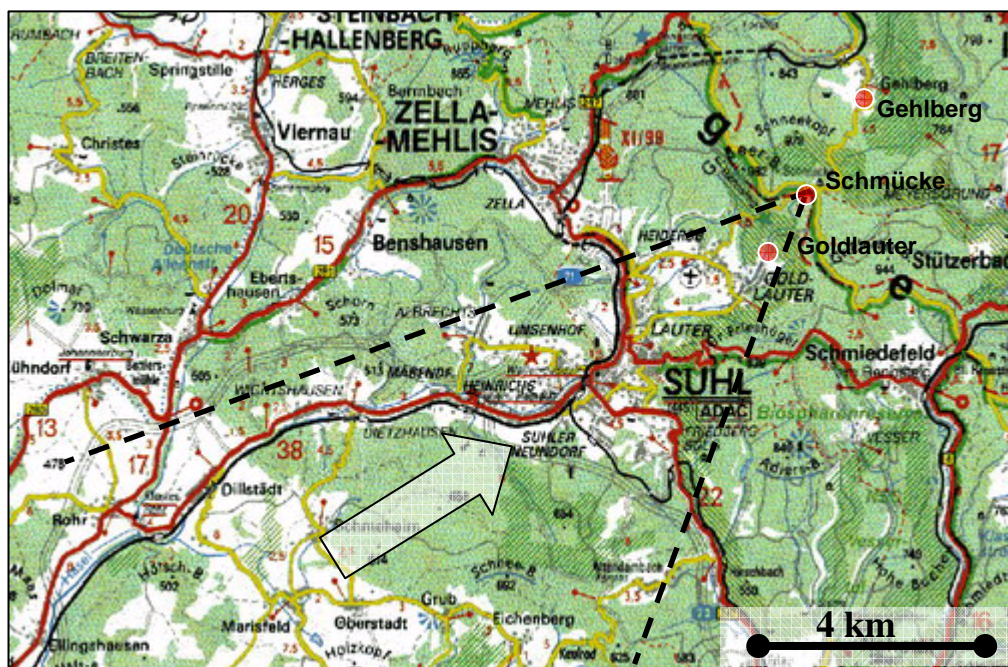
Kartenquelle: Amtl. Topograph. Karten Thüringen, Thüringer Landesvermessungsamt.

### 7.7.1 Charakterisierung des Messgebietes

Auf der Karte in Abbildung 7-51 ist ebenfalls gut zu erkennen, dass im Messgebiet wenig Bebauung existiert. Abgesehen von der Straße zwischen Schmücke und Gehlberg ist das Gebiet ausschließlich von Wald geprägt, auf der Südwestseite des Thüringer Waldes eher durch Mischwälder mit Buche, Ahorn, Birke und Fichte, auf der Nordostseite und im Bereich der Schmücke auch Abschnitte mit reinem Nadelwald. Beim Weg von Goldlauter nach Gehlberg sind somit biogene Emissionen zu berücksichtigen (s. Abbildung 7-51), anthropogene Emissionen sind vergleichsweise gering. Allerdings darf der Einfluss des Verkehrs auf der Straße zwischen Schmücke und Gehlberg nicht unterschätzt werden, zum einen durch den Wandertourismus, zum anderen führt besagte Straße direkt an der Messstation Gehlberg vorbei.

### Herkunft der Luftmassen

Die Herkunft der Luftmassen, die bei SW-Anströmung die Messstation Goldlauter erreichen, lässt sich aus der Karte in Abbildung 7-52 ersehen. In direkter Anströmrichtung liegen der Ort Goldlauter und die Kreisstadt Suhl (43 000 Einwohner), sowie Waldflächen. Da Betriebe mit hohen Emissionen, wie z. B. chemische Betriebe, fehlen, lassen sich die emittierten Spurenstoffe weitgehend auf Kraftfahrzeugverkehr und Verbrennungsabgase durch Heizungen zurückführen.



**Abbildung 7-52:** Straßenkarte von Messgebiet und Umgebung mit gefordertem Anströmwinkel und eingezeichneten Messstationen (rote Punkte).

Kartenquelle: Amtl. Topograph. Karten Thüringen, Mairs Geographischer Verlag.

### **Messereignisse (Events)**

Die beiden Messkampagnen fanden vom 24.09. bis 11.11.2001 und vom 16.09. bis 1.11.2002 statt. Während dieser Zeit wurden insgesamt 155 Kartuschen beprobt und zusammen mit 75 Wolkenwasserproben aufgearbeitet, analysiert und ausgewertet. Zeitangaben beziehen sich auf Greenwichzeit (UTC). Die gesammelten Proben verteilen sich auf 24 Messereignisse (Events), mit einer Dauer zwischen 2 und 16 Stunden, bei denen die vereinbarten Messbedingungen nach den dort vorliegenden Informationen gegeben waren. Es zeigte sich aber, dass über diese Messkriterien hinaus weitere meteorologische und synoptische Parameter untersucht werden mussten, um die einzelnen Feldmessereignisse zu charakterisieren und den vorausgesetzten verbundenen Fluss zu garantieren.

#### **7.7.2 Meteorologische, synoptische und strömungstheoretische Betrachtung der Feldmessereignisse**

Für die Einordnung der Feldmessereignisse standen folgende Hilfsmittel zu Verfügung:

- Analysenkarten des DWD zu Luftdruck, Feuchte- und Temperaturverteilung
- Hochaufgelöste NOAA Satellitenbilder (National Oceanic and Atmospheric Administration)
- Höhenaufgelöste Rückwärtstrajektorien der Luftmassen
- Daten der Radiosondenaufstiege (Referenz Meinungen)
- Aufzeichnungen des Niederschlagsradars

Mit den synoptischen Auswertungen beschäftigte sich Dipl.-Ing. Andreas Nowak vom Institut für Troposphärenforschung (IfT) in Leipzig. Hydrodynamische Betrachtungen und Strömungsmodellierung stammen von Andreas Tilgner und Bernd Heinold, beide Diplomanden am IfT Leipzig (HEINOLD ET AL. 2005).

Entscheidend für den synoptischen Ansatz war die Frage, ob die Messperioden von einer gleichmäßigen Anströmung von Luftmassen charakterisiert waren. Frontendurchgänge, starke Windscherungen im relevanten Höhenbereich des Schmücke-Niveaus und instabile Schichtung der Atmosphäre mit Hebungsprozessen und vertikalem Transport sollten möglichst ausgeschlossen werden.

Ebenfalls bestimmend für die Bewertung der Messereignisse war die Tatsache, ob eine Überströmung des Bergkammes überhaupt stattfand. Begünstigende Faktoren sind hierbei

geringe Stabilität der atmosphärischen Schichtung bis zum Kammniveau und hohe Windgeschwindigkeiten.

Eine Klassifizierung der einzelnen Messphasen wurde anhand dieser synoptischen und strömungstheoretischen Betrachtungen getroffen und für die weitere Auswertung der Ergebnisse die günstigsten drei Messereignisse ausgewählt. Die besten Messereignisse 2001 wurden wie folgt charakterisiert und eingeordnet:

**Tabelle 7-15:** FEBUKO Messkampagne 2001, synoptische und strömungstheoretische Einstufung der Messereignisse (1 = sehr gut geeignet, ..., 6 = ungeeignet).

Datum	Zeitraum (UTC)	Dauer (h)	synoptische Wertung in ( )	strömungstheoretische Wertung in ( ) (Modell)
<b>26./27.10.</b>	22:00-13:00	15	(3) Warmfrontdurchgang mit Luftmassenwechsel zu Beginn, danach stabile Strömung	(2) sehr stabil, hohe Windgeschwindigkeit, ab 6 UTC empfehlenswert, ab 12 UTC sehr gute Überströmung
26.10.	8:30-16:30	8	(1) orographischer Stratusnebel an Inversionsschicht, ideale Bedingungen	(5) sehr stabil, geringe Windgeschwindigkeit, Überströmung eingeschränkt
11.10.	4:00-9:45	5,75	(4) möglicher Stratusnebel, kaum Satellitenbilder vorhanden	(3) labile Grenzschicht, aber gute Überströmung
2.10.	8:00-12:45	4,75	(2) ähnlich Wertung 1 allerdings mit gewissen Schwankungen der Rückwärtstrajektorien	(1) ähnlich Wertung 3, hohe Windgeschwindigkeit, Überströmung sehr gut
<b>7./8.10.</b>	18:00-11:15	17,25	(6) --	(4) labile Grenzschicht, aber im 2. Teil gute Überströmung

Die Messereignisse mit den fett markierten Daten wurden für die offizielle Auswertung des FEBUKO-Projektes nach der ursprünglichen Fragestellung herangezogen. Aus dem Jahr 2002 kam das Messereignis vom **16./17.10.2002** hinzu.

Kriterien für die Auswahl waren zum einen die oben dargestellten Bewertungen, zum anderen aber auch die Dauer des Ereignisses und die Vollständigkeit des Messdatensatzes.

### 7.7.3 Aldehyde und Ketone in Gas- und Flüssigphase

Insgesamt 30 verschiedene Aldehyde und Ketone konnten in Gas- und Flüssigphase während der Feldmesskampagne identifiziert werden. Während das Wolkenwasser fast ausschließlich polare Carbonylverbindungen enthielt, wurde in der Gasphase das gesamte Spektrum an Carbonylverbindungen gefunden. Die wichtigsten Aldehyde und Ketone in der Gasphase und

deren gemessenen Konzentrationen sind in Tabelle 7-16 aufgelistet. Tabelle 7-17 zeigt die im Wolkenwasser gefundenen Carbonylverbindungen.

**Tabelle 7-16:** Gasphasenkonzentrationen der Carbonylverbindungen von FEBUKO 2001, Daten von 2002 in Klammern.

2001(2002)		pptV					
	Carbonylverbindungen in der Gasphase	Goldlauter			Gehlberg		
		Min.	Max.	Mittelwert	Min	Max	Mittelwert
gesättigte	Acetaldehyd	140(320)	1151(1464)	419(632)	135(409)	1358(1430)	563(634)
n- und i-Aldehyde	Propionaldehyd	19(20)	155(94)	63(54)	9(25)	146(123)	61(55)
	Butanal	0(0)	45(20)	16(10)	1(2)	43(32)	16(15)
	Pentanal	2(3)	56(12)	19(6)	2(2)	73(16)	22(7)
	Hexanal	7(2)	126(33)	30(16)	0(5)	84(37)	27(18)
	Heptanal	16(11)	206(46)	43(20)	0(3)	112(42)	36(18)
	Octanal	2(7)	527(24)	28(12)	4(1)	50(13)	19(13)
	Isobutyraldehyd	2(1)	62(16)	17(2)	6(12)	51(17)	23(14)
ungesättigte	Acrolein	14(8)	110(51)	39(22)	14(11)	100(52)	38(20)
Carbonylverbindungen	Methacrolein	5(1)	177(24)	25(9)	2(1)	44(113)	15(15)
	MVK	1(3)	42(27)	11(8)	0(1)	41(31)	12(10)
	Crotonaldehyd	4(3)	26(14)	10(6)	4(2)	21(13)	9(5)
	Blätteraldehyd	n.q.(1)	n.q.(6)	n.q.(3)	n.q.(1)	n.q.(3)	n.q.(2)
aliphatische gesättigte Ketone	MEK	2(31)	170(302)	47(97)	3(19)	243(246)	75(89)
	2-Pentanal	3(2)	32(27)	13(9)	4(2)	40(23)	16(9)
	3-Pentanal	0(1)	23(27)	9(11)	0(2)	23(39)	8(13)
	2-Hexanal	n.q.(1)	n.q.(10)	n.q.(4)	n.q.(1)	n.q.(11)	n.q.(4)
	3-Hexanal	1(1)	22(8)	9(3)	1(1)	33(13)	10(4)
Dicarbonyl	Glyoxal	1(4)	34(60)	18(14)	1(7)	43(33)	19(15)
	Methylglyoxal	4(13)	147(62)	37(27)	4(15)	143(71)	38(30)
	Biacetyl	0(2)	28(17)	7(6)	1(1)	13(11)	5(5)
Hydroxycarbonyl	Glykolaldehyd	15(6)	145(24)	68(13)	23(9)	171(40)	77(17)
	Hydroxyacetone	8(4)	102(18)	30(9)	9(4)	105(42)	32(10)
aromatische Carbonylverbindungen	Benzaldehyd	2(1)	72(20)	18(6)	7(1)	46(17)	21(7)
	o-Tolylaldehyd	4(2)	24(7)	9(3)	5(2)	55(7)	13(3)
	m-Tolylaldehyd	3(1)	19(6)	7(3)	3(1)	17(8)	7(3)
	p-Tolylaldehyd	n.q.(1)	n.q.(4)	n.q.(1)	n.q.(1)	n.q.(3)	n.q.(1)

n.q.: nicht quantifiziert, da die Konzentration unter der Nachweisgrenze lag.

Die während der Ereignisse gemessenen Konzentrationen liegen selbst für eine semi-urbane bzw. ländliche Region in einem relativ niedrigen Bereich. Das ist aber nicht verwunderlich, denn die Messungen fanden ausschließlich bei Anwesenheit einer orographischen Wolke oder Schichtbewölkung mit einer Wolkenuntergrenze von 700-900 m ü. NN statt. Das hat zur Folge, dass während der Messperioden nur eine geringe photochemische Aktivität in bodennaher Schicht vorhanden und somit die Bildung von sekundären Carbonylverbindungen nicht begünstigt wurde.

Weiterhin erkennt man in der Tabelle, dass die Konzentrationen im Jahr 2002 bei fast allen Analyten deutlich niedriger waren. Das liegt mit großer Wahrscheinlichkeit daran, dass es während der Messperiode im Herbst 2002 immer wieder zu Regenfällen kam, auch kurz vor den Messereignissen, so dass ein Großteil der Analyten ausgewaschen wurde (*Oktober 2002*:  $\Sigma$  Sonnenscheindauer 87,6 h,  $\Sigma$  Regenmenge 119,8 mm. Quelle: DWD-Station Meiningen). Während der Messperiode im Herbst 2001 war das Wetter dagegen viel stabiler, es fiel deutlich weniger Regen und die gemessene Sonnenscheindauer war höher (*Oktober 2001*:  $\Sigma$  Sonnenscheindauer 108,1 h,  $\Sigma$  Regenmenge 42,8 mm. Quelle: DWD-Station Meiningen).

In Tabelle 7-17 sind die Mittelwerte und die Variationsbreite der gemessenen Wolkenwasserkonzentrationen beider Messperioden dargestellt. Ein Vergleich mit Literaturwerten zeigt, dass die Carbonylkonzentrationen, die im Wolkenwasser im Thüringer Wald gefunden wurden, gut zu den Werten passen, die in ländlichen Regionen im Herbst und Frühling in Kalifornien und Virginia, USA, (MUNGER ET AL. 1995, COLLETT ET AL. 1990) gemessen wurden. Ähnliche Daten wurden auch in Frankreich im Winter auf dem Puy de Dôme ermittelt (HOUDIER ET AL. 2000). In industriell geprägten Regionen finden sich dagegen sehr viel höhere Werte, wie Daten von MUNGER ET AL. 1990 gemessen in Riverside, Kalifornien, USA, zeigen (Glyoxal 35-276  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , Methylglyoxal 25-128  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ).

Vergleichswerte für Aldehyde und Ketone im Wolkenwasser finden sich nur wenige in der Literatur und meistens werden nur drei bis sechs der gängigsten Verbindungen quantifiziert (s. Tabelle 7-17, weitere Literaturdaten finden sich bei GROSJEAN, D. UND WRIGHT, B. 1983, IGAWA, M. ET AL 1989, MUNGER, J. W. ET AL. 1989, MUNGER, J. W. 1989, STEINBERG, S. UND KAPLAN, I.R., 1984). In dieser Arbeit wurden erstmals 16 verschiedene Carbonylverbindungen im Wolkenwasser parallel quantifiziert. Zum ersten Mal gelang die Quantifizierung folgender Verbindungen im Wolkenwasser: Methacrolein, Methylvinylketon, Glykolaldehyd, Hydroxyaceton, 3-Hydroxy-2-butanon und 4-Hydroxy-2-butanon.

**Tabelle 7-17:** Carbonylkonzentrationen im Wolkenwasser während FEBUKO 2001 und 2002 und einige Literaturdaten.

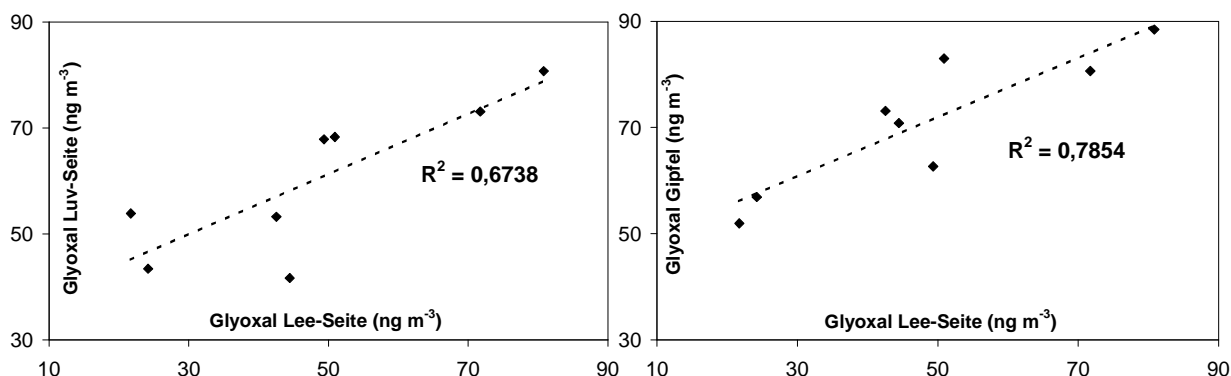
2001+2002		$\mu\text{mol L}^{-1}$				
	Carbonylverbindungen im Wolkenwasser	FEBUKO		Literatur		
		Min-Max	Mittel- wert	Mittel- wert <sup>a</sup>	Min-Max <sup>b</sup>	Min-Max <sup>c</sup>
gesättigte n- und i- Aldehyde	Formaldehyd	0,1-8,6	2,2	8,9	7,37-10,51	7,8-14,1
	Acetaldehyd	0,1-2,4	0,6		0,56-0,83	0,2-2,8
	Propionaldehyd	0,04-0,48	0,16		0,26-0,28	
	Isobutyraldehyd	n.q.	n.q.			
ungesättigte Carbonyl- verbindungen	Acrolein	n.q.	n.q.			
	Methacrolein	0,005-0,110	0,020			
	Methylvinylketon	0,013-0,210	0,059			
aliphatische gesättigte Ketone	Methylethylketon	0,02-1,61	0,17			
	Aceton	0,18-2,15	0,55		0,11-0,15	
Dicarbonyl-	Glyoxal	0,34-12,58	3,41	2,2		4,4-13,1
	Methylglyoxal	0,16-6,51	1,44	<0,8		0,9-2,5
	Biacetyl	0,06-0,67	0,20			
Hydroxy- carbonyl-	Glykolaldehyd	0,21-6,01	1,55			
	Hydroxyaceton	0,06-1,49	0,31			
	3-Hydroxy-2-butanon	0,43-0,03	0,18			
	4-Hydroxy-2-butanon	0,06-0,63	0,13			
aromatische Carbonyl-	Benzaldehyd	n.q.	n.q.			
	Tolylaldehyde	n.q.	n.q.			

<sup>a</sup> MUNGER ET AL. 1995 (fine fraction ( $d < 18 \mu\text{m}$ )), <sup>b</sup> HOUDIER ET AL. 2000, <sup>c</sup> COLLETT ET AL. 1990  
n.q.: nicht quantifiziert, da die Konzentration meistens unter der Nachweisgrenze lag.

#### 7.7.4 Vergleiche der Stationen und Messereignisse untereinander

Der Vergleich der Tagesprofile zwischen den drei Messstationen zeigt keine eindeutigen Tendenzen auf. Bei den meisten Carbonylverbindungen wurde auf der Lee-Seite eine etwas höhere Konzentration gemessen als auf der Luv-Seite. Bei einige Analyten zeigt sich eine hohe Korrelation der Konzentrationsverläufe unter den drei Messstationen, allerdings ausschließlich bei den Ereignissen, bei denen ein verbundener Fluss (z. B. 26./27.10.01, s. Kapitel 7.7.2) vorgelegen hat. Während dieser Ereignisse korrelieren wie z. B bei Glyoxal auch die Mischungsverhältnisse von der Lee-Seite mit dem Wolkenwasser sehr gut (s. Abbildung 7-53).





**Abbildung 7-53:** Messereignis 26./27.10.01 - Korrelation Glyoxal zwischen Luv-Seite und Lee-Seite (links) und zwischen Gipfel und Lee-Seite (rechts).

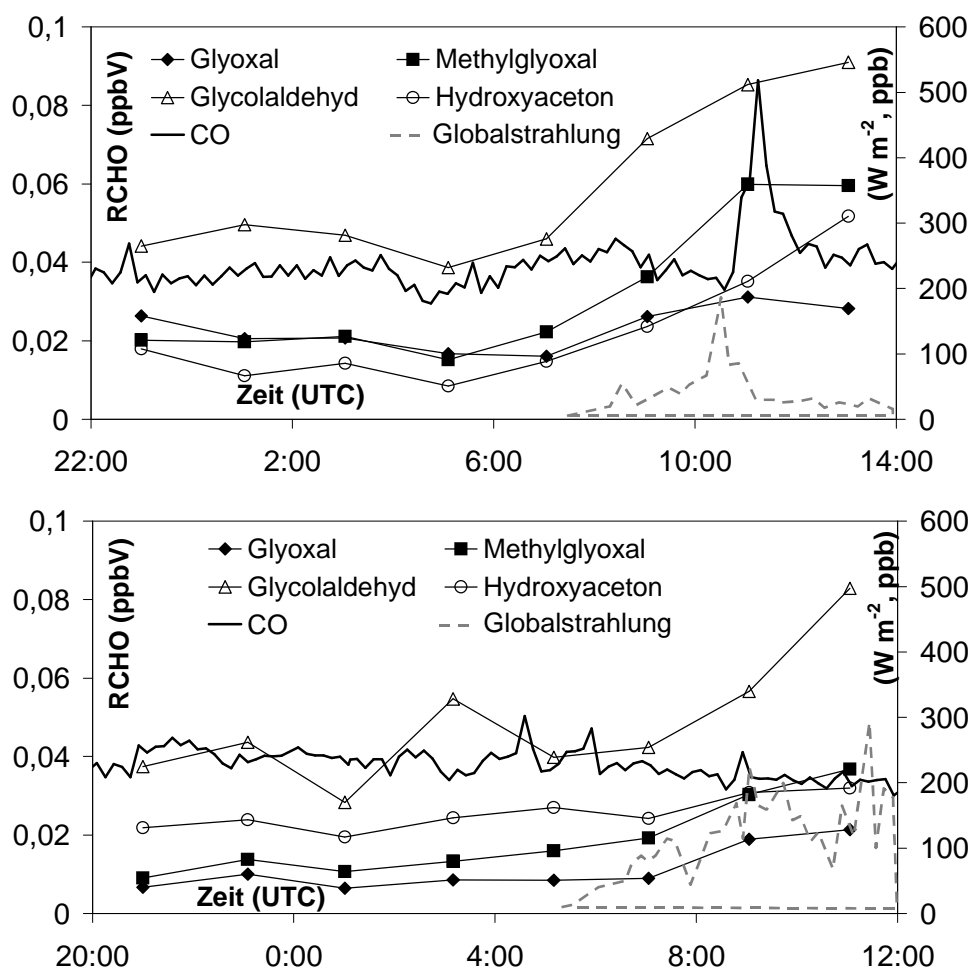
Für einen Vergleich zweier Messereignisse bieten sich die Ergebnisse vom 26./27.10.01 und vom 7./8.10.01 an. Bei diesen Messereignisse ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein verbundener Fluss zwischen den 3 Stationen vorgelegen hat, relativ hoch. Zudem sind sie mit ca. 16 Stunden die beiden am längsten andauernden Messereignisse. Die Zeitachse ist bei beiden Ereignissen ebenfalls sehr ähnlich. Sie wurden beide abends gestartet und liefen bis zum nächsten Mittag. Im Folgenden werden schwerpunktmäßig Hydroxy- und Dicarbonylverbindungen ausgewertet, da sie beim Wolkendurchgang zu einem Großteil in die wässrige Phase übergehen.

In

**Abbildung 7-54** sind die in Goldlauter aufgenommenen Konzentrationsverläufe von Glyoxal, Methylglyoxal, Glykolaldehyd und Hydroxyaceton zusammen mit CO und der Globalstrahlung dargestellt. Der morgendliche Anstieg der dargestellten Analyten ist nur schwach ausgeprägt. Dieses Verhalten ist auf die niedrige Globalstrahlung zurückzuführen, die von der Bewölkung und dem jahreszeitlichen Sonnenstand herrührt.

Die Unterschiede zwischen dem Messereignis vom 26./27.10.01 und dem vom 7./8.10.01 sind zum einen die unterschiedlichen Anfangskonzentrationen von Glyoxal und Methylglyoxal und zum anderen der unterschiedliche Konzentrationsanstieg aller dargestellten Carbonylverbindungen. Sowohl die Anfangskonzentration von Glyoxal und Methylglyoxal als auch der Konzentrationsanstieg der Analyten war bei Messereignis 7./8.10.01 (unteres Diagramm) geringer.

Erklären lassen sich die höheren Werte am 26./27.10.01 durch einen erhöhten anthropogenen Einfluss. Während die CO-Kurve im unteren Diagramm (7./8.10.01) tendenziell abfällt, lässt sich im oberen Diagramm ein leichter Anstieg und gegen 11 Uhr ein deutlicher Peak ausmachen. Der höhere CO-Gehalt am 26./27.10.01 in der Atmosphäre deutet auf anthropogenen Einfluss, wie z. B. erhöhtes Verkehrsaufkommen hin und erklärt damit die höheren Analytkonzentrationen.



**Abbildung 7-54:** Goldlauter, Messereignis 26./27.10.01 (oben) und 7./8.10.01 (unten).

Darstellung des Konzentrationsverlaufs von Glyoxal, Methylglyoxal, Glykolaldehyd und Hydroxyacetone, zusammen mit CO-Konzentration und Globalstrahlung.

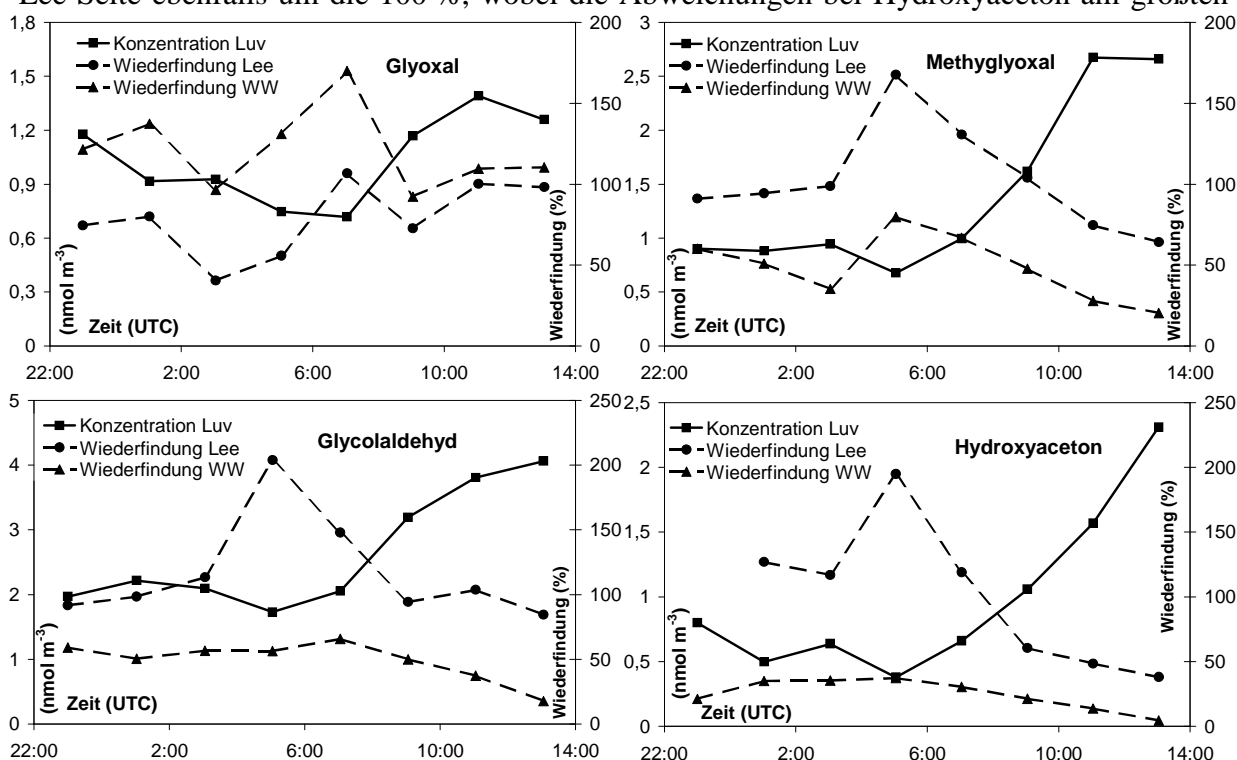
### 7.7.5 Wiederfindungsraten

Bei dem FEBUKO-Feldexperiment sollten in erster Linie Stoffumsätze in der Wolke untersucht werden. Ein erster Auswertungsschritt ist daher eine Bilanzierung. Um die Veränderungen der Stoffkonzentrationen während des Wolkendurchgangs zu untersuchen, werden überwiegend relative Werte betrachtet. Veränderungen der Analytkonzentrationen während des Wolkendurchgangs können so besser eingeordnet werden. Das Bezugssystem sind die Ausgangskonzentrationen auf der Luv-Seite (Goldlauter). Für die Relativwerte auf der Lee-Seite werden die in Gehlberg gemessenen Konzentrationen einfach durch die Ausgangskonzentrationen in Goldlauter dividiert, da es sich bei beiden Konzentrationen um Gaskonzentrationen ( $\text{nmol/m}^3$ ) handelt. Die Wolkenwasserkonzentrationen, gemessen in  $\mu\text{mol/L}$ , müssen dagegen vorher über den Gesamtflüssigwassergehalt (liquid water content, LWC) auf virtuelle Systemkonzentrationen umgerechnet werden ( $c_{\text{gas}} = c_{\text{aq}} \cdot \text{LWC}$ ). Zeitlich

hochaufgelöste LWC-Bestimmungen standen zu Verfügung (WIEPRECHT ET AL. 2005) und wurden für den jeweiligen Probenahmezeitraum auf 2-Stunden-Mittelwerte umgerechnet. Die durch Division erhaltenen Relativwerte werden im Folgenden als „Wiederfindungsraten“ bezeichnet. Im Rahmen des Lagrange-Ansatzes (SEINFELD, PANDIS 1998) sollte auf der Lee-Seite eine Wiederfindungsrate von 100 % gefunden werden, wenn keine Veränderungen beim Wolkendurchgang stattfinden. Die Wiederfindungsraten auf der Schmücke beziehen sich dagegen immer nur auf die Flüssigphasenkonzentrationen und nicht auf die gesamten Systemkonzentrationen. Eine Wiederfindungsrate von 100 % bedeutet hier, dass der Analyt vollständig in die Flüssigphase übergeht.

In Abbildung 7-55 sind für Glyoxal, Methylglyoxal, Glykolaldehyd und Hydroxyaceton die Konzentrationen in Goldlauter dargestellt. Die Diagramme zeigen weiterhin die Wiederfindungsraten auf der Schmücke (Gipfelstation) und in Gehlberg (Lee-Seite).

Die Wiederfindungsraten für Glyoxal liegen, bei den Messereignisse mit nachgewiesenem verbundenem Fluss, auf der Lee-Seite meist um die 100 %. Die Übereinstimmung ist hier groß. Bei anderen Carbonylverbindungen variieren die Wiederfindungsraten in der Gasphase deutlich stärker (z. B. Acetaldehyd und Methyl ethylketon, s. Abbildung 7-57). Für Methylglyoxal, Glykolaldehyd und Hydroxyaceton liegen die Wiederfindungsraten auf der Lee-Seite ebenfalls um die 100 %, wobei die Abweichungen bei Hydroxyaceton am größten



sind.

**Abbildung 7-55:** Messereignis 26./27.10.01. Darstellung des Konzentrationsverlaufs in Goldlauter (Luv) und den Wiederfindungen auf der Schmücke

(Wolkenwasser, WW) und in Gehlberg (Lee) für die Analyten Glyoxal, Methylglyoxal, Glykolaldehyd und Hydroxyaceton.

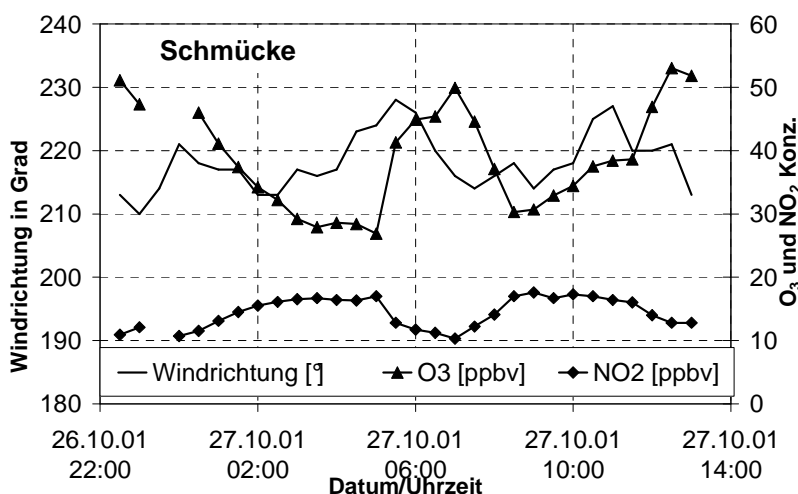
Bei den Wiederfindungsraten im Wolkenwasser werden die Unterschiede zwischen den Analyten noch deutlicher. Liegen die Raten bei Glyoxal noch bei 100 % und darüber, fallen sie in der oben genannten Reihenfolge deutlich ab. Bei Methylglyoxal liegen die Wiederfindungsraten zwischen 20 und 80 %, bei Glykolaldehyd um die 50 % und bei Hydroxyaceton nur noch um die 20 %. Die Begründung für dieses Ergebnis ist, dass die drei zuletzt genannten Carbonylverbindungen nicht vollständig in die Flüssigphase übergehen, was auf die unterschiedlichen Löslichkeiten der Verbindungen zurückzuführen ist.

Auch aus dem Verlauf der Wiederfindungskurven lassen sich mehrere Annahmen ableiten. Im ersten Diagramm, welches die Verhältnisse beim Glyoxal zeigt, ist der relativ parallele Verlauf der Wiederfindungsraten gut zu erkennen. Ein stark paralleler Verlauf der Wiederfindungsraten deutet daraufhin, dass zwischen Schmücke und Gehlberg keine Reaktionen, Quell- oder Depositionsprozesse ablaufen. Zu Beginn des Messereignisses liegen die Wiederfindungsraten im Wolkenwasser zu einem Großteil über 100 %, die Wiederfindungsraten auf der Lee-Seite größtenteils unter 100 %. Das könnte auf einen leichten Abbau an Glyoxal hindeuten (Wiederfindung zwischen 3 und 5 Uhr nur 45-55 %). Gegen Ende des Messereignisses laufen die beiden Kurven zusammen, dabei steigt die Wiederfindungsrate auf der Lee-Seite auf 100 %, was wiederum mit einer Zunahme an Glyoxal zusammenhängt.

Bei Methylglyoxal beobachtet man ebenfalls einen parallelen Verlauf der Wiederfindungsraten im Wolkenwasser und auf der Lee-Seite. Allerdings laufen die beiden Wiederfindungskurven am Ende des Messereignisses nicht zusammen, sondern man erkennt eine parallele Verringerung beider Wiederfindungsraten. Auch bei den beiden Hydroxycarbonylverbindungen erkennt man diese Tendenzen, allerdings sind sie weniger stark ausgeprägt. Ein möglicher Interpretationsansatz für den Abfall der Wiederfindungsraten ist der Abbau von Methylglyoxal, Glykolaldehyd und Hydroxyaceton im Wolkenwasser. Die Abnahme der Konzentrationen korreliert mit der Zunahme der Strahlung und damit mit der Zunahme an OH-Radikalen.

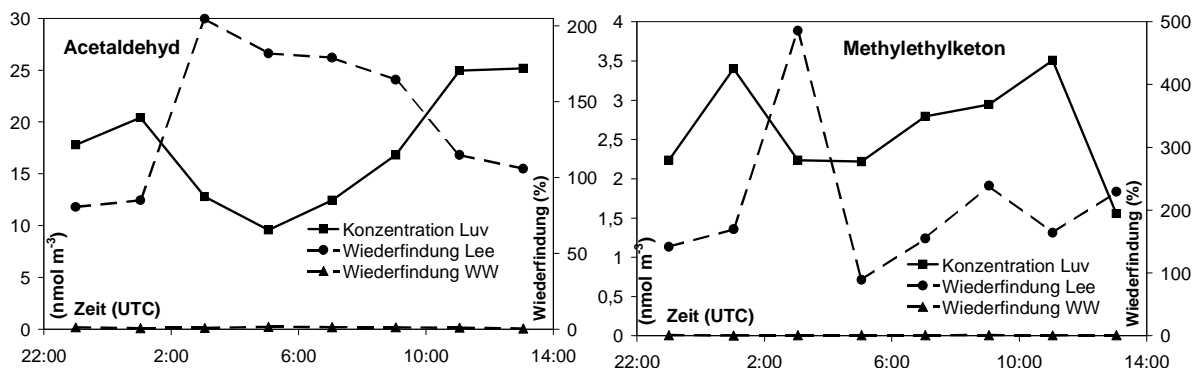
Sichtbar erhöht ist die Wiederfindung auf der Lee-Seite um 5 bzw. 7 Uhr morgens bei Glyoxal, Methylglyoxal, Glykolaldehyd und Hydroxyaceton. Bei Methylglyoxal und Glyoxal beobachtet man dieses Maximum auch im Wolkenwasser. Was auf den ersten Blick als eine mögliche Zunahme an Analyten im Wolkenwasser gedeutet werden könnte, ist aber eher auf eine Windrichtungsänderung auf der Schmücke zurückzuführen. Parallel zu den vier Aldehyden und Ketonen nehmen auch die Konzentration von Ozon und Stickstoffdioxid zur identischen Uhrzeit auf der Schmücke zu bzw. ab (s. Abbildung 7-56). Da die Konzentration an Ozon zunimmt und die des Stickoxids abnimmt, scheint der Wind zu besagter Zeit ein weniger anthropogenes Luftpaket herangetragen zu haben. Dieses Luftpaket kam aber nicht

an der Station Goldlauter vorbei, ansonsten würden die Wiederfindungswerte der genannten Analyten um 5 bzw. 7 Uhr nicht so hoch liegen.



**Abbildung 7-56:** Windrichtung und O<sub>3</sub> und NO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse am 26./27.10.01 auf der Schmücke.

Im Falle von Acetaldehyd und Methylethylketon (s. Abbildung 7-57) fällt die Wiederfindung im Wolkenwasser entsprechend der Löslichkeit der Analyten gering aus. Für Acetaldehyd betragen die Wiederfindungen 0,5 bis 1,3 %, für Methylethylketon (MEK) 0,6 bis 1,3 %.



**Abbildung 7-57:** Messereignis 26./27.10.01. Darstellung des Konzentrationsverlaufs in Goldlauter (Luv) und den Wiederfindungen auf der Schmücke (Wolkenwasser, WW) und in Gehlberg (Lee) für die Analyten Acetaldehyd und Methylethylketon.

Die Verläufe der Wiederfindungen in Gehlberg verhalten sich sehr unterschiedlich. Während die Werte für Acetaldehyd zwischen 3 und 7 Uhr ein Plateau hoher Konzentration erreichen, fallen sie bei MEK zur gleichen Zeit auf ein Minimum. Die Erklärung könnte hier ebenfalls das veränderte Luftpaket auf der Schmücke und in Gehlberg zwischen 5 und 7 Uhr darstellen. Acetaldehyd gilt als sekundärer Analyt sowohl für biogene als auch für anthropogene Analyten. Bei Anwesenheit einer erhöhten Ozonkonzentration kann mehr Acetaldehyd entstehen. MEK wird hauptsächlich von anthropogenen Quellen direkt erzeugt. Mit fallender NO<sub>2</sub>-Konzentration fällt somit auch die Konzentration an MEK.

### 7.7.6 Berechnete Wolkenwasserkonzentrationen

Wie schon in den Wiederfindungsraten in Abbildung 7-55 zu erkennen, ist die Löslichkeit der gemessenen Carbonylverbindungen sehr unterschiedlich. Ein Maß für die Gasaufnahme-fähigkeit einer Wasserphase oder Lösung ist die Henry-Konstante. Sie beschreibt allerdings ausschließlich die Verteilung der Analyten in der Gasphase und der wässrigen Phase. Bei Carbonylverbindungen kann diese Konstante nicht direkt bestimmt werden, da vor allem die Aldehyde in Wasser in die Hydratform übergehen. Gemessen und verwendet wird somit eine effektive Henry-Konstante  $K_H^*$ , die sowohl die gelösten Carbonylverbindungen als auch die geminalen Dirole umfaßt. Folgende Tabelle zeigt die Henrykonstanten  $K_H^*$  und die Lösungsenthalpien  $\Delta H_{\text{soln}}$  der gemessenen Carbonylverbindungen.

**Tabelle 7-18:** Effektive Henry-Konstanten  $K_H^*$  und Lösungsenthalpien  $\Delta H_{\text{soln}}$  der im Wolkenwasser gemessenen Aldehyde und Ketone

Temperatur	effektive Henry-Konstanten in $\text{M atm}^{-1}$		Lösungsenthalpien in $\text{kJ mol}^{-1}$
	25°C	22°C	
Formaldehyd	$3,0 \cdot 10^3$ <sup>a</sup>		-59,9 <sup>a</sup>
Acetaldehyd	$1,1 \cdot 10^1$ <sup>a</sup>		-52,1 <sup>a</sup>
Propionaldehyd	$1,3 \cdot 10^1$ <sup>b</sup>		-47,4 <sup>b</sup>
Methacrolein	4,3 <sup>c</sup>		-44,1 <sup>c</sup>
Methylvinylketon	$2,1 \cdot 10^1$ <sup>c</sup>		-64,9 <sup>c</sup>
Methylethylketon	$2,0 \cdot 10^1$ <sup>b</sup>		-41,6 <sup>b</sup>
Aceton	$3,2 \cdot 10^1$ <sup>d</sup>		-48,2 <sup>d</sup>
Glyoxal	$3,6 \cdot 10^5$ <sup>b</sup>	$(1,4 \cdot 10^6)$ <sup>e</sup>	
Methylglyoxal	$3,7 \cdot 10^3$ <sup>a</sup>	$(3,7 \cdot 10^4)$ <sup>e</sup>	-62,7 <sup>a</sup>
Biacetyl	$7,4 \cdot 10^1$ <sup>d</sup>		-47,4 <sup>d</sup>
Glykolaldehyd	$4,1 \cdot 10^4$ <sup>a</sup>	$(1,0 \cdot 10^5)$ <sup>e</sup>	-38,5 <sup>a</sup>
Hydroxyaceton		$(7,8 \cdot 10^3)$ <sup>e</sup>	

<sup>a</sup> BETTERTON AND HOFFMANN (1988), <sup>b</sup> ZHOU AND MOPPER (1990), <sup>c</sup> ALLEN ET AL. (1998), <sup>d</sup> BETTERTON (1991), <sup>e</sup> LEE AND ZHOU (1993).

Um die gemessenen Flüssigphasenkonzentrationen auf der Schmücke besser bewerten zu können, wurden theoretische Wolkenwasserkonzentrationen aus den in Goldlauter gemessenen Gasphasenkonzentrationen berechnet, unter der Annahme, dass in der Wolke keine Reaktionen stattfinden. Dabei wurde folgender Ansatz gemacht:

$$C_{\text{GL}} = C_{\text{gas, SM}} + C_{\text{fl, SM}} \cdot \text{LWC}$$

**Gl. 7-9**

$$p_{SM} = c_{fl, SM} \cdot K_H^{*-1} \text{ (Henry-Gesetz)} \quad \text{Gl. 7-10}$$

aus Gleichung 7-9 und 7-10 folgt:

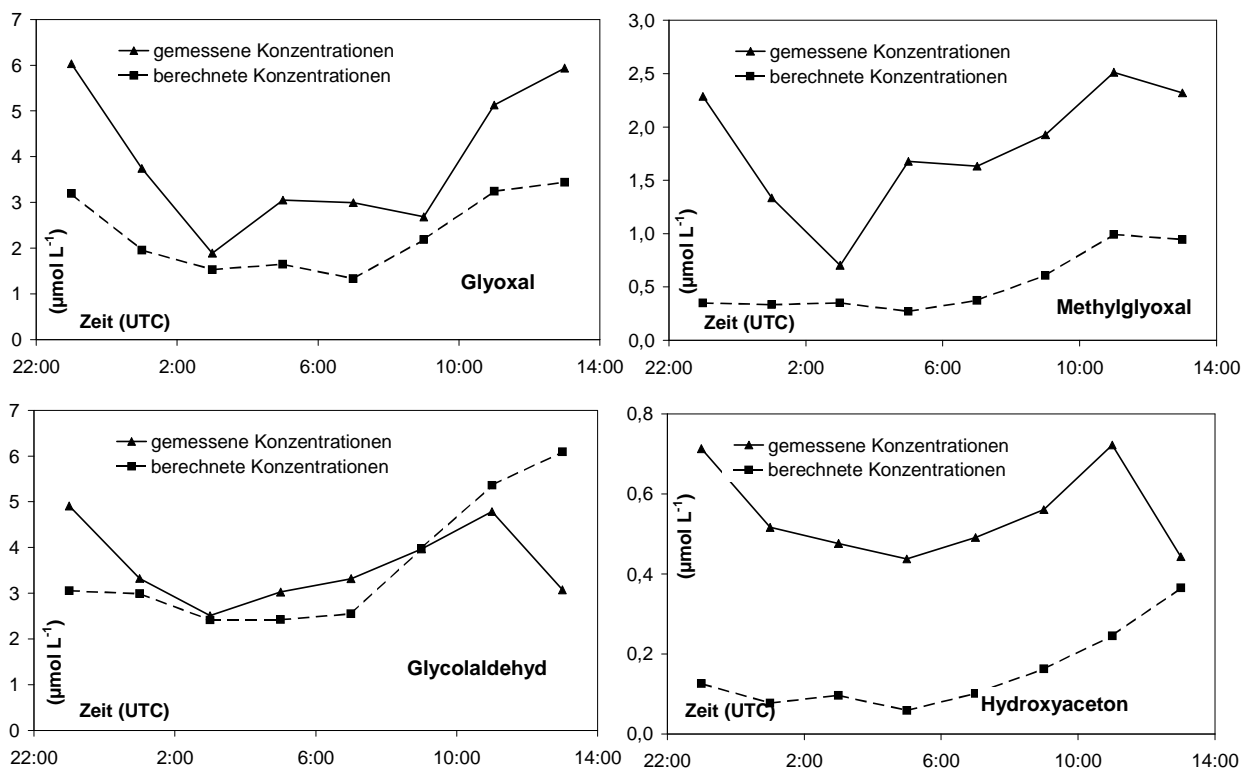
$$c_{fl, SM} = c_{GL} K_H V_M p_{ges} (1 + K_H V_M p_{ges} LWC)^{-1} \quad \text{Gl. 7-11}$$

mit:

$c_{GL}$ :	Konzentration Gasphase Goldlauter [ $\text{mol m}^{-3}$ ]
$c_{gas, SM}$ :	interstitielle Gasphasenkonzentration [ $\text{mol m}^{-3}$ ]
$c_{fl, SM}$ :	Konzentration Flüssigphase Schmücke [ $\text{mol L}^{-1}$ ]
$LWC$ :	Flüssigwassergehalt [ $\text{L m}^{-3}$ ]
$p_{SM}$ :	Partialdruck auf Schmücke [atm]
$K_H^*$ :	effektive Henry-Konstante [ $\text{mol (L atm)}^{-1}$ ]
$p_{ges}$ :	Atmosphärendruck [atm]
$V_M$ :	Molvolumen [ $\text{L mol}^{-1}$ ]

Theoretische Konzentrationen auf der Schmücke wurden für Glyoxal, Methylglyoxal, Glykolaldehyd und Hydroxyaceton für die beide besten Messereignisse berechnet. Die Berechnung einiger Konzentrationen war nicht möglich, da die benötigten Stoffdaten teilweise nur schwer oder gar nicht zu beschaffen waren. Für Hydroxyaceton gibt es keine verlässlichen Literaturwerte für die Henrykonstante. Ein Wert für die Lösungsenthalpie (die Henrykonstante ist stark temperaturabhängig) konnte nicht gefunden werden. Für Glyoxal gibt es ebenfalls keine literaturbekannte Lösungsenthalpie. Die Henrykonstante wird mit  $\geq 3,0 \cdot 10^5 \text{ M atm}^{-1}$  bei  $25^\circ\text{C}$  (ZHOU AND MOPPER 1990) angegeben. Die Temperaturabhängigkeit der Henrykonstante konnte bei diesen beiden Carbonylverbindungen somit nicht betrachtet werden.

Folgende Diagramme zeigen die Ergebnisse der Berechnungen für den Messereignis 26./27.10.01.

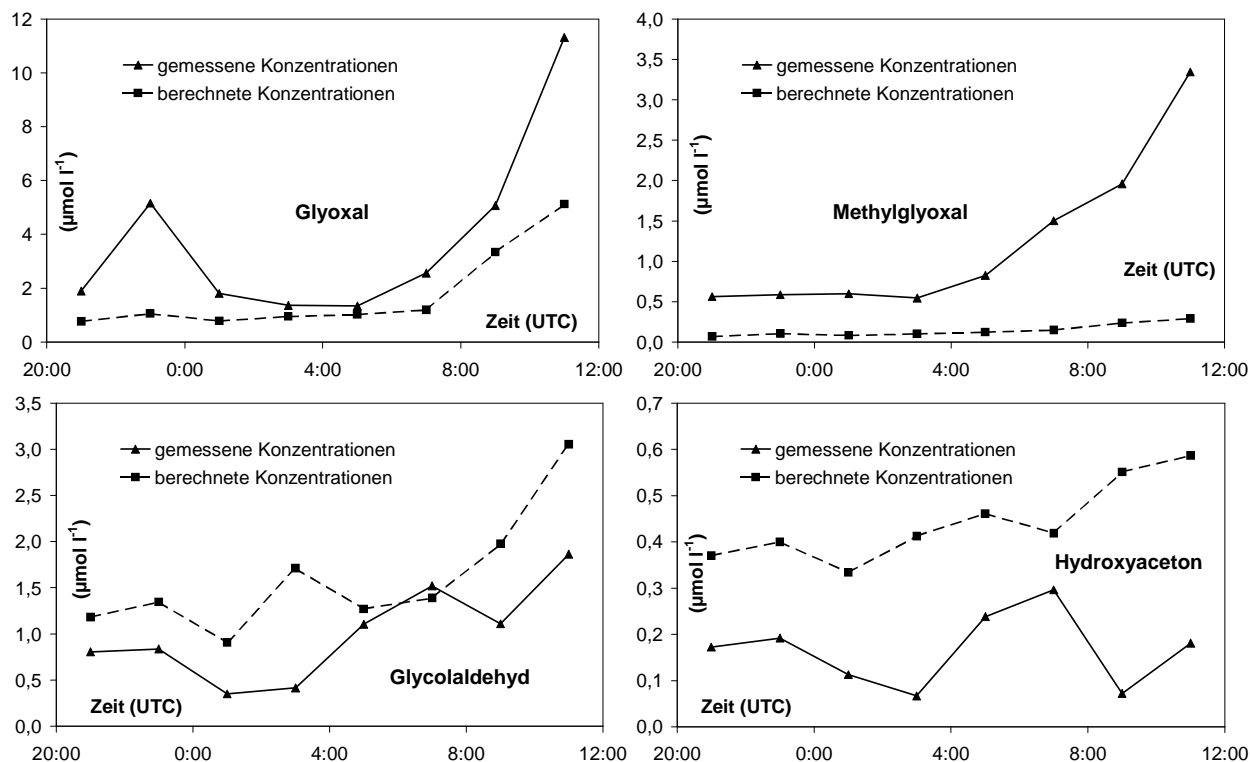


**Abbildung 7-58:** Messereignis 26./27.10.01. Gemessene und berechnete Konzentrationen von Glyoxal, Methylglyoxal, Glykolaldehyd und Hydroxyaceton im Wolkenwasser auf der Schmücke.

Bei allen vier Analyten fällt auf, dass der Tagesgang von berechneten und gemessenen Daten ähnlich verläuft. Besonders bei Glykolaldehyd und Glyoxal sind die absoluten Werte größtenteils sehr ähnlich. Das mutmaßliche biogene Luftpaket zwischen 5 und 7 Uhr könnte auch hier als Erklärung für die Abweichung von den berechneten Konzentrationen zur besagten Zeit dienen. Dagegen wurden bei Methylglyoxal und Hydroxyaceton (teilweise auch Glyoxal) stellenweise deutlich höhere Konzentrationen gemessen, als theoretisch berechnet wurde. Dies kann ganz unterschiedliche Ursachen haben: Bei Hydroxyaceton kann das zum einen auf die Henrykonstante zurückgeführt werden, die aufgrund fehlender Literaturwerte auch nicht temperaturkorrigiert werden konnte (der Literaturwert wurde bei 25 °C gemessen, die Messungen auf der Schmücke fanden aber bei 6-7 °C statt). Eine niedrigere Temperatur bedeutet meist eine größere Henrykonstante und damit höhere berechnete Konzentrationen. Zum anderen könnte gerade der Anstieg der gemessenen Konzentration gegen Ende des Messereignisses auf eine Glyoxalproduktion in der Wolke hindeuten, da gegen Ende des Events die Globalstrahlung zunahm (s. Abbildung 7-54). Bei Glykolaldehyd und Hydroxyaceton nimmt in Abbildung 7-58 mit zunehmender Globalstrahlung die gemessene Konzentration im Verhältnis zur berechneten ab (s. Konzentrationen beider Analyten um 13 Uhr), was ein Hinweis für den Abbau dieser Substanzen im Wolkenwasser sein könnte.



Folgende Diagramme zeigen die Ergebnisse der Berechnungen und Messungen für das Messereignis 7./8.10.01. Wie die Messung beim Messereignis vom 26./27.10.01 wurde auch diese abends gestartet und lief bis zum nächsten Vormittag, allerdings bei höherer Globalstrahlung als am 26./27.10.01 (s. Abbildung 7-54).



**Abbildung 7-59:** Messereignis 7./8.10.01. Gemessene und berechnete Konzentrationen von Glyoxal, Methylglyoxal, Glykolaldehyd und Hydroxyaceton im Wolkenwasser auf der Schmücke.

Die zuvor (Abbildung 7-58) beobachteten Phänomene werden hier ebenfalls deutlich. Auch in Abbildung 7-59 erfolgt bei ähnlichem Kurvenverlauf ein stärkerer Anstieg der Glyoxalkonzentrationen als berechnet, während die Globalstrahlung zunimmt. Das bestätigt die oben gemachte Hypothese. Die gemessenen Konzentrationen von Glyoxal (und Methylglyoxal) steigen gegen Ende des Messereignisses deutlich an, während sich die berechneten Werte kaum erhöhen. Die Werte für Glykolaldehyd und Hydroxyaceton fallen dagegen (deutlich zu sehen ab 7 Uhr morgens). Diese Beobachtung stimmt überein mit dem Schema der Hydroxyradikalreaktionen von Isopren und dessen Produkten in Abbildung 4-1. Bei Anwesenheit von OH-Radikalen entstehen in der Luft aus Glykolaldehyd → Glyoxal und aus Hydroxyaceton → Methylglyoxal. Diese Reaktionen sind bei Anwesenheit von entsprechenden Oxidationsprodukten wie z. B. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auch in wässriger Lösung möglich.

Um die Ergebnisse in Abbildung 7-58 und Abbildung 7-59 besser beurteilen zu können, wurden für die vier Carbonylverbindungen Korrelationskoeffizienten aus den berechneten und gemessenen Konzentrationen bestimmt (s. Tabelle 7-19). Gute Übereinstimmungen zwischen

berechneten und gemessenen Konzentrationen, d. h. eine hohe Korrelation, finden sich bei Glyoxal, Methylglyoxal und bei Glykolaldehyd.

**Tabelle 7-19: Korrelationskoeffizienten**

Messereignis	Korrelationskoeffizienten der gemessenen und berechneten Konzentrationen	
	26./27.10.01	7./8.10.01
Glyoxal	0,913	0,914
Methylglyoxal	0,671	0,977
Glykolaldehyd	0,310	0,708
Hydroxyaceton	0,115	-0,053

Im Folgenden soll nun analysiert werden, wie sich die theoretischen Wiederfindungsraten (= Flüssigphasenanteile) im Vergleich zu den gemessenen Wiederfindungsraten verhalten.

Für die Wiederfindung ( $W_R$ ) gilt allgemein:

$$W_R = c_{fl, SM} \cdot LWC \cdot c_{GL}^{-1} \quad \text{Gl. 7-12}$$

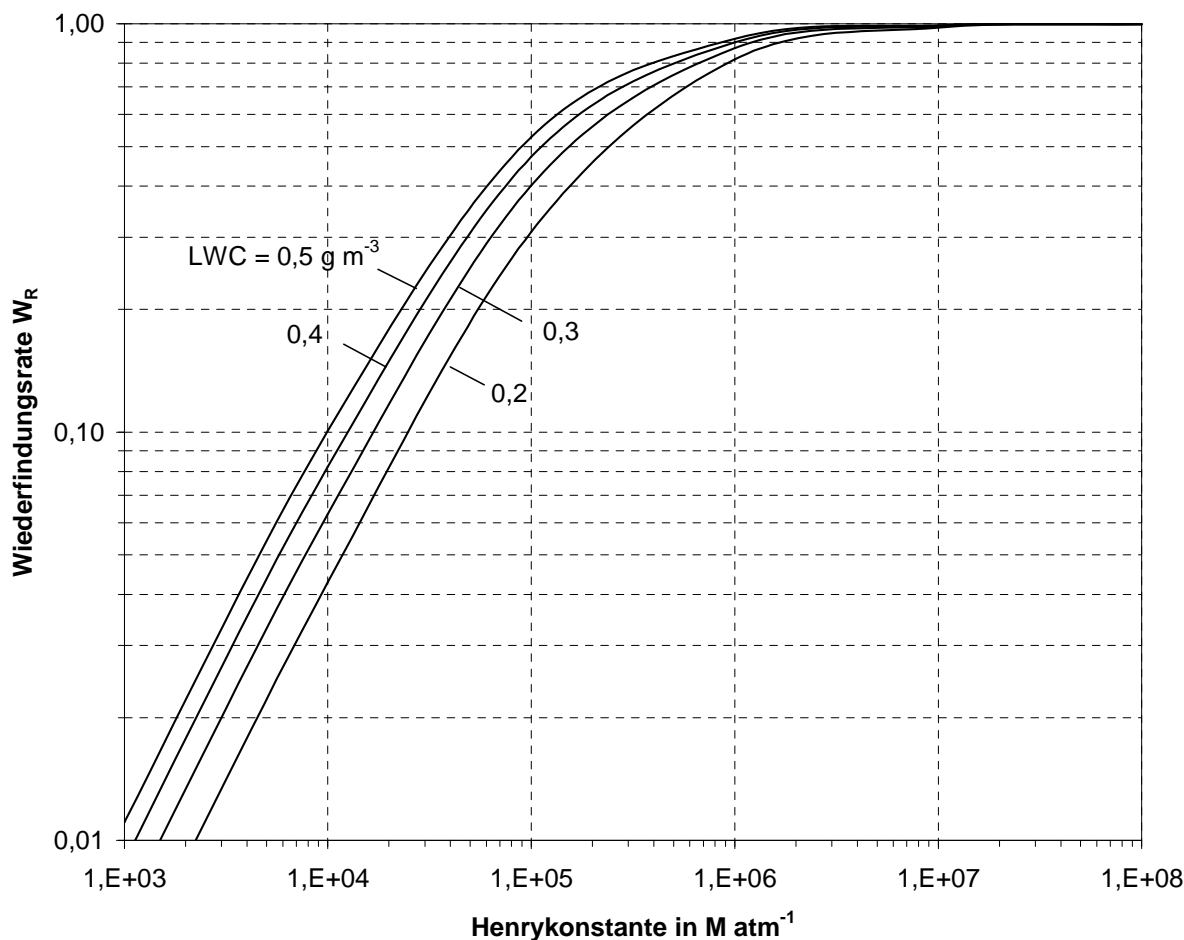
mit

$$c_{fl, SM} = c_{GL} K_H V_M p_{ges} (1 + K_H V_M p_{ges} LWC)^{-1} \quad \text{Gl. 7-11}$$

erhält man

$$W_R = K_H V_M p_{ges} LWC (1 + K_H V_M p_{ges} LWC)^{-1} \quad \text{Gl. 7-13}$$

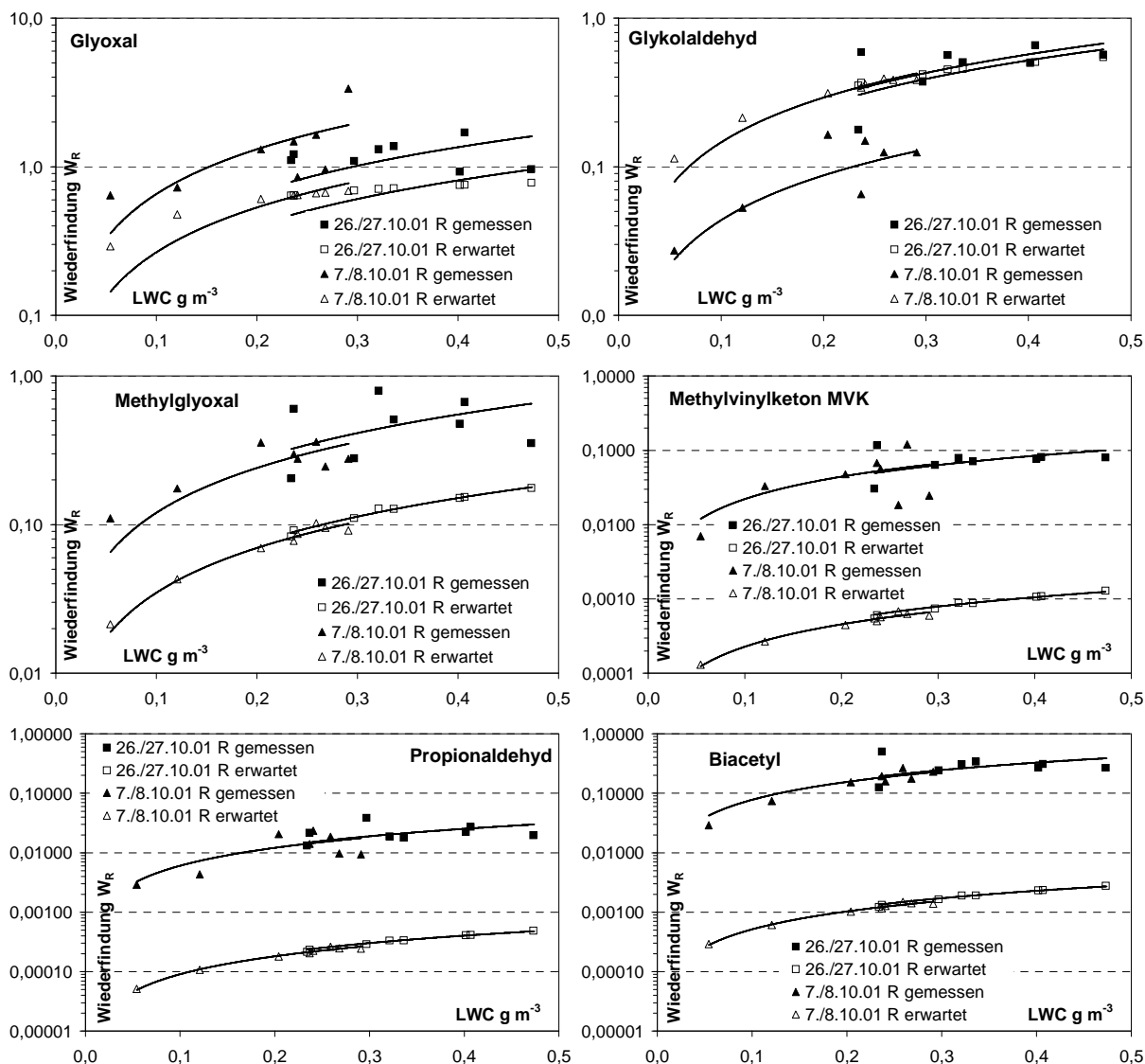
Die Wiederfindungen sind also abhängig vom Flüssigwassergehalt (LWC) der Wolke und von der jeweiligen Henrykonstante  $K_H$ . Allgemein sehen die Wiederfindungsraten in Abhängigkeit von verschiedenen gemessenen Flüssigphasenkonzentrationen (LWC) und von der Henrykonstante folgendermaßen aus:



**Abbildung 7-60:** Abhängigkeit der Wiederfindungsraten  $W_R$  von der Henrykonstante  $K_H$  und dem Flüssigwassergehalt LWC.

Anhand der Abbildung 7-60 kann man die erwarteten Wiederfindungen ablesen: Für Glyoxal, mit einer Henrykonstante von  $3,6 \cdot 10^5 \text{ M atm}^{-1}$ , erwartet man für die gemessenen Flüssigwassergehalte eine Wiederfindung von 60-80 % (allerdings bei einer Temperatur von  $25^\circ\text{C}$ , Temperaturkorrektur nicht möglich). Die gemessenen Wiederfindungen liegen dagegen über 100 % und das auch bei den Nachtmessungen, womit eine Glyoxalproduktion durch vorhandene Globalstrahlung als alleinige Ursache der erhöhten Wiederfindung ausscheidet.

Um diese Phänomene bei allen gemessenen Carbonylverbindungen untersuchen zu können, wurden für die auf der Schmücke bestimmten Analyten (außer Formaldehyd) theoretische Wiederfindungsraten berechnet (s. Gl. 7-13). Mit Gl. 7-12 wurden aus den Messwerten die gemessenen Wiederfindungsraten bestimmt. Es zeigte sich, dass die vorhergesagten Wiederfindungsraten immer deutlich unter den gemessenen lagen, d. h. dass in der wässrigen Phase immer höhere Konzentrationen als erwartet gefunden wurden. In Abbildung 7-61 ist für Glyoxal, Glykolaldehyd, Methylglyoxal, Methylvinylketon, Propionaldehyd und Biacetyl der Vergleich „erwartete Wiederfindung – gemessene Wiederfindung“ für die beiden wichtigsten Messergebnisse logarithmisch aufgetragen.



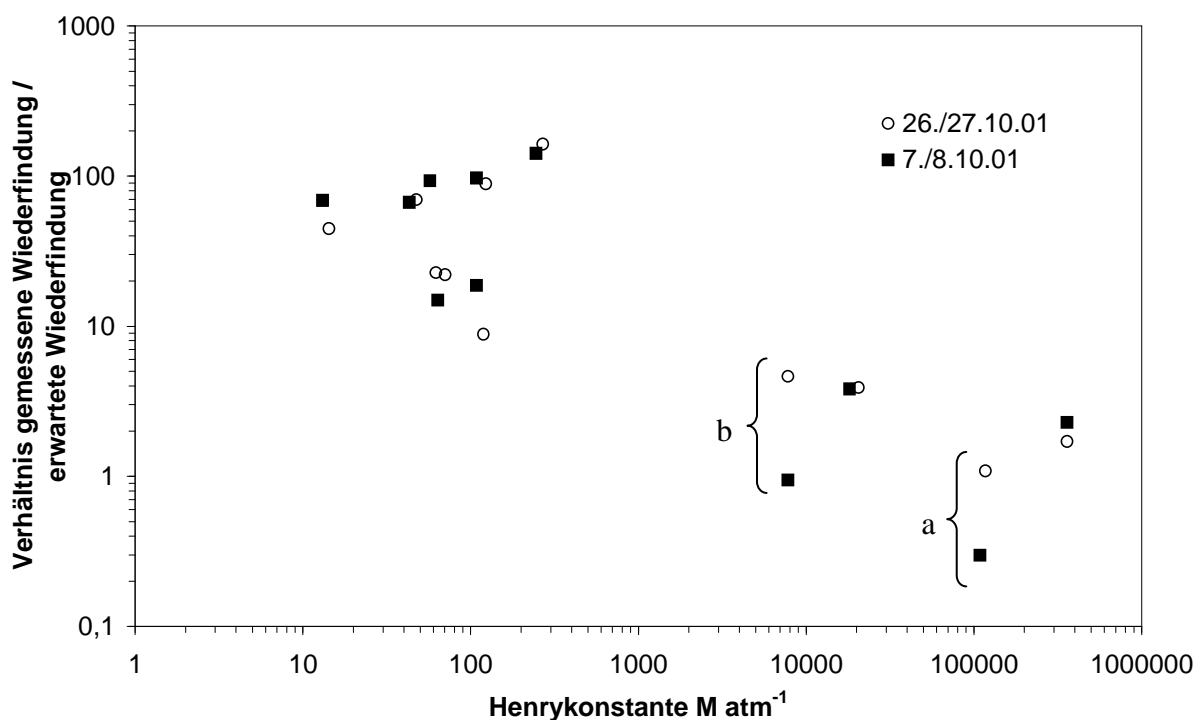
**Abbildung 7-61:** Erwartete und gemessene Wiederfindungsrate für Glyoxal, Glykolaldehyd, Methylglyoxal, Methylvinylketon, Propionaldehyd und Biacetyl während der Messereignisse vom 26./27.10.01 und vom 7./8.10.01.

Die eingezeichneten Kurven sind logarithmische Trendlinien. Die Kurven machen den Graphen verständlicher und geben die Tendenzen der Messpunkte wieder. In den Abbildungen fällt auf, dass sich der Abstand zwischen gemessener und erwarteter Wiederfindung bei den aufgezeigten Verbindungen stark unterscheidet (z. B. Methylglyoxal Faktor ~5, Methylvinylketon Faktor ~100). Das bedeutet, der Effekt, dass in der wässrigen Phase eine höhere Konzentration gefunden wird als erwartet, steigt mit abnehmender Polarität.

Betrachtet man das Verhältnis von erwarteter Wiederfindung zu gemessener Wiederfindung und mittelt die einzelnen Ergebnisse der Messereignisse für die untersuchten Analyten zu einem Resultat und trägt die Werte logarithmisch gegen ihre Henrykonstante auf, so erhält man ein interessantes Ergebnis (Abbildung 7-62). Für Carbonylverbindungen mit kleiner

Henry-Konstante ist der gemessene Flüssigphasenanteil bis zu drei Größenordnungen höher als der bei thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen berechnete. Bei Carbonylverbindungen mit hohen Henry-Konstanten ( $>1000$ ) beträgt das Verhältnis zwischen erwartetem und gemessenem Wert nur ca. 0,3-5. Ein ähnliches Phänomen wurde schon bei anderen hydrophoben Verbindungen beobachtet, wie z. B. bei Pestiziden, PAHs, PCBs und Alkanen in Nebel (VALSARAJ ET AL. 1993).

Ein weiterer Grund für unerwartet hohe Konzentrationen verschiedener Stoffe im Wolkenwasser könnte auch deren Bildung aus Vorläufersubstanzen sein.



**Abbildung 7-62:** Verhältnis von erwarteter und gemessener Wiederfindung als Funktion der temperaturabhängigen Henrykonstante für zwei verschiedene Messereignisse. Die organischen Substanzen lassen sich mit Hilfe ihrer Henrykonstante identifizieren: Substanz (mittlere Henry Konstanten in  $M \text{ atm}^{-1}$ ): Glyoxal (360000); Glykolaldehyd (113061); Methylglyoxal (19384); Hydroxyacetone (7800); Biacetyl (258); MVK (116); Aceton<sup>1</sup> (114); Acetaldehyd (67); Methylethylketon (60); Propionaldehyd (45); Methacrolein (14).

<sup>1</sup>Die Werte für die Acetonkonzentrationen in der Gasphase von Goldlauter stammen von K. Müller, IFT Leipzig, FEBUKO 2001.

Für jeden Analyten gibt es in der Abbildung 7-62 zwei Werte, jeweils einen pro untersuchtes Messereignis, deren Henry-Konstanten sich aufgrund der verschiedenen Tagestemperaturen leicht unterscheiden. Bei den meisten Substanzen liegen diese beiden Punkte sehr nahe beieinander. Auffällig sind die deutlich niedrigeren Werte bei Glykolaldehyd und Hydroxyacton (a und b in Abbildung 7-62) am 7./8.10.01 im Verhältnis zu den Werten vom

26./27.10.01. Das Verhältnis von erwarteter und gemessener Wiederfindung beträgt am 7./8.10.01 bei Hydroxyaceton und Glykolaldehyd  $\leq 1$ . Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen ist ein verstärkter Abbau der beiden Analyten aufgrund höherer Strahlungswerte am 7./8.10.01.

Das Diagramm enthält nur die von mir bearbeiteten Ergebnisse. Weitere Ergebnisse zu Carbonylverbindungen von K. Müller (VAN PINXTEREN D. ET AL. 2005), die ebenfalls von der FEBUKO Kampagne stammen, bestätigen diese Ergebnisse.

## 8 Zusammenfassung

### Analytischer Teil

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein analytisches Gesamtkonzept für die Bestimmung von in verschiedenen atmosphärischen Phasen enthaltenen Carbonylverbindungen optimiert bzw. neu ausgelegt. Dieses Gesamtkonzept für den Nachweis von Aldehyden und Ketonen besteht aus Probenahmeinheit und Analyseverfahren. Die für diesen Zweck mit PFBHA (2,3,4,5,6-Pentafluorbenzylhydroxylamin) belegten Kartuschen wurde für den Dauereinsatz ausgelegt und so verbessert, dass die Probenahme auch unter widrigen Bedingungen, wie z. B. hoher Luftfeuchtigkeit, Wind und starker Sonneneinstrahlung möglich wurde. Mit Hilfe der entwickelten teilautomatisierten Sammelsteuerung (KRAMBERGER-KAPLAN 2003) konnte desweiteren eine zeitaufgelöste Probenahme über 24 Stunden hinaus erfolgen.

Um bei der Anreicherung der Carbonylverbindungen auf den PFBHA-Kartuschen eine artefaktfreie Luftprobenahme zu garantieren, wurde ein beheizbarer KI-Denuder zur Ozonabscheidung konstruiert. Laborversuche belegen, dass der quantitative Ozonabbau mit Hilfe dieses Denuders bei Konzentrationen von mindestens  $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$  Ozon für 24 Stunden möglich ist. Durch die Beheizung des Denuders können das Abscheiden von Luftfeuchtigkeit vermieden und Adsorptionseffekte ausgeschlossen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch für die quantitative Analyse von Carbonylverbindungen im Wolkenwasser ein Analyseverfahren entwickelt, basierend auf der Flüssigderivatisierung der Analyten mit PFBHA. Für den Nachweis kam, wie bei den Kartuschenproben, ein Gaschromatograph (GC) mit anschließendem Elektroneneinfangdetektor (ECD) zum Einsatz.

Mit den beschriebenen Methoden können in Gas- und Wolkenwasserproben insgesamt über 50 derivatisierte Carbonylverbindungen anhand von Standards identifiziert werden. Darüber hinaus ist durch ein Massenspektrometer (MS) die Identifizierung weiterer, nicht in Standards enthaltener, Carbonylverbindungen möglich. Das im Rahmen des FEBUKO-Projektes („Felduntersuchungen von Budgets und Konversionen organischer Partikelinhaltsstoffe in troposphärischen Wolkenprozessen“) angeschaffte GC-MS wurde für den routinemäßigen Einsatz optimiert. Um gering konzentrierte Proben ohne einen zusätzlichen Anreicherungsschritt vermessen zu können, wurde die Injektionsmenge maximiert. Weiterhin wurde eine Spektrenbibliothek für die entsprechenden PFBHA-Derivate angelegt. Durch Aufreinigungsschritte des Methanols für die Kartuschenvorbereitung war es erstmals möglich die Ketone Methylethylketon, 2- und 3-Pentanon und 3-Hexanon zu quantifizieren.

## Atmosphärenchemischer Teil

Die zuvor beschriebenen analytischen Methoden wurden zur Lösung atmosphärenchemischer Probleme eingesetzt.

Bei Emissionsmessungen im Darmstädter Citytunnel, an der Hügelstraße in Darmstadt und im Odenwald konnten durch Vergleiche der gemessenen Analyten Leitsubstanzen für die Quellenanalyse der Aldehyde und Ketone gefunden werden. Für primäre anthropogene Substanzen konnte Acrolein identifiziert werden. Als Leitsubstanzen für primäre biogene Analyten wurde Blätteraldehyd ausgewählt und für sekundäre anthropogene Biacetyl oder Propanal. Für sekundäre biogene Emissionen konnte keine geeignete Leitsubstanz gefunden werden, da alle erfassten biogenen Analyten auch anthropogene Quellen besitzen. Unter Vorbehalt wurden Methylvinylketon oder Nonanal zu diesem Zweck eingesetzt. Viele der ausgewählten Substanzen sind allerdings nicht immer eindeutig und teilweise relativ kurzlebig, da sie dem natürlichen radikalischen Abbau durch OH-Radikale unterliegen. Durch die Vergleiche zwischen den einzelnen Messorten und den gemessenen Mischungsverhältnissen konnte z. B. das vermehrte Vorkommen anthropogener Analyten (z. B. Benzaldehyd) in der Innenstadt im Vergleich zum Stadtrand bestätigt werden. Aber auch abseits der Städte, im Odenwald, finden sich eine Reihe anthropogener Analyte, allerdings in erster Linie die langlebigeren. Es zeigte sich weiterhin, dass die Verteilung der relativen Analytanteile für einen Ort spezifisch ist. Die an der Lichtwiese gemachten Messungen zeigen immer ähnliche Analytverteilungen. Abweichungen ergeben sich nur zu anderen Jahreszeiten und unter anderen meteorologischen Bedingungen. Der Unterschied der Analytverteilungen an verschiedenen Orten ist deutlich größer.

Zur Bestimmung verschiedener Einflussfaktoren auf den Konzentrationsverlauf der untersuchten Carbonylverbindungen wurden zwei Mehrtagesprofile im Sommer und ein Tagesprofil im Winter an der TU-Lichtwiese aufgenommen. Messungen in Zittau und auf dem Kleinen Feldberg ergänzten diese Messungen. Durch Vergleiche der Messungen konnte das Auftreten einzelner Analyten und deren Mischungsverhältnisse im Vergleich zu anderen Messungen erklärt und verstanden werden. Dazu gehört z. B. die Betrachtung der Mischungsverhältnisse von MVK und Methacrolein (MAcr) und deren Verhältnis. Es konnte u. a. festgestellt werden, dass sich bei nahen biogenen Quellen ein hohes Verhältnis MVK/MAcr und ein hohes Bestimmtheitsmaß zwischen beiden Analyten ergibt. Sind die biogenen Quellen weiter entfernt oder kaum vorhanden, wie z. B. im Winter, werden die Verhältnisse geringer.

Um von absoluten Konzentrationen unabhängig zu werden, wurden Verhältnisse aus den Mischungsverhältnissen der Aldehyde und Ketone definiert und zur Interpretation eingesetzt. Dazu wurden in der Literatur bekannte Verhältnisse für den reinen Isoprenabbau auch für aus anthropogenen Quellen stammende Analyten eingeführt. Auch das in der Literatur bekannte Verhältnis  $C_2/C_3$ , das zur Beurteilung des anthropogenen Einflusses benutzt wird, wurde auf



die verschiedenen Tagesprofile angewandt. Es zeigte sich eine gute Übereinstimmung der Verhältnisse mit den in der Literatur genannten Werten (Städte:  $C_2/C_3=1-6$ , Land:  $C_2/C_3>6$ ).

Für die Bestimmung von Quellen wurden verschiedene statistische Auswertungsmöglichkeiten angewandt. Mit Hilfe von Korrelationen wurden Ähnlichkeiten in den Tagesprofilen ermittelt, die einen Hinweis auf gemeinsame Quellen geben. Eine quantitative Anteilsbestimmung wurde mit Hilfe der multilinearen Regression für eine Messung beispielhaft durchgeführt und zeigte hohe biogene Anteile von Glyoxal und Glykolaldehyd. Zur qualitativen Bestimmung des biogenen Charakters der Messungen wurden Verhältnisse aus MVK/MAcr und Methylglyoxal/Glyoxal eingesetzt. Es zeigte sich, dass es möglich ist, aus der Größe des Verhältnisses MVK/MAcr Rückschlüsse über die Herkunft dieser Carbonylverbindungen zu ziehen und unter bestimmten Umständen auch Vorhersagen über die anthropogene Belastung des Messortes zu machen. Eine weitere, ergänzende Möglichkeit für die Einschätzung bietet die Differenz aus den relativen Anteilen an langen und kurzen homologen Aldehyden.

Einen weiteren Schwerpunkt dieser Arbeit bildeten die Untersuchungen im Rahmen des Verbundprojektes FEBUKO. Unter anderem stand hier die Rolle der organischen Spurenstoffe bei den Mehrphasenprozessen während Bildung und Auflösung einer Wolke im Mittelpunkt. Innerhalb von mehreren Wochen wurde für die Carbonylverbindungen ein Datensatz aufgenommen, bestehend aus Gasphasenkonzentrationen in Luv und Lee der Wolke und die dazugehörigen Wolkenwasserkonzentrationen. Dieser Datensatz wurde u. a. einer computergestützten Modellierung (MODMEP: Modellierung troposphärischer Mehrphasenprozesse: Werkzeuge und chemische Mechanismen) zur Verfügung gestellt.

Erste Bilanzierungen der Messungen vor, hinter und in der Wolke zeigten für das Wolkenwasser die Abhängigkeit der Löslichkeit der Aldehyde und Ketone vom Henry-Gesetz. Genauere Betrachtungen belegten aber vor allem für weniger wasserlösliche Analyten hohe Abweichungen vom Henry-Gesetz. Diese Abweichungen konnten einerseits auf meteorologische Phänomene zurückgeführt werden, andererseits konnte für einige Analyten aber auch eine chemische Umsetzung festgestellt werden. Desweiteren wurden theoretische und gemessene Wiederfindungsraten berechnet, die zeigten, dass die gemessenen Wiederfindungen im Wolkenwasser umso mehr von den berechneten abweichen, je weniger wasserlöslich die entsprechenden Verbindungen sind.

## 9 Literatur

- ALLEN, J.M., BALCAVAGE, W.X., RAMACHANDRAN, B.R., SHROUT, A.L. 1998. Determination of Henry's Law constants by equilibrium partitioning in a closed system using a new in situ optical absorbance method. *Environ. Toxicol. Chem.* 17, 1216–1221.
- ANDERSON, L. G. 2009. Ethanol fuel use in Brazil: air quality impacts. *Energy & Environmental Science* 2(10), 1015-1037.
- ANDREOU, G., RAPSOMANIKIS, S. 2009. Origins of n-alkanes, carbonyl compounds and molecular biomarkers in atmospheric fine and coarse particles of Athens, Greece. *Science of the total Environment* 407, 21, 5750-5760.
- ANTRADE, J.B. DE, PINHEIRO, H.L.C., ANTRADE, M.V. 1993. Determination of formaldehyde and acetaldehyde associated to atmospheric aerosols by HPLC. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 52, 49-56.
- ANTRADE, J.B. DE, PINHEIRO, H.L.C., ANTRADE, M.V. 1995. The formaldehyde and acetaldehyde content of atmospheric aerosol. *J. Braz. Chem. Soc.* 6(3), 287-290.
- APEL, E.C., RIEMER, D.D., HILLS, A., BAUGH, W., ORLANDO, J., FALOONA, I., TAN, D., BRUNE, W., LAMB, B., WESTBERG, H., CARROLL, M.A., THORNBERRY, T., GERON, C.D. 2002. Measurement and interpretation of isopren fluxes and isoprene, methacrolein, and methyl vinyl ketone mixing ratios at the PROPHET site during the 1998 intensive. *J. Geophys. Res.* 107(D3).
- AREY, J., OBERMEYER, G., ASCHMANN, S. M., CHATTOPADHYAY, S., CUSICK, R. D., ATKINSON, R. 2009. Dicarbonyl Products of the OH Radical-Initiated Reaction of a Series of Aromatic Hydrocarbons. *Environmental Science & Technology* 43, 3, 683-689.
- ASCHMANN, S.M., ATKINSON, R. 1994. Formation yields of methyl vinyl ketone and methacrolein from the gas-phase reaction of O<sub>3</sub> with isopren. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1539–1542.
- ATKINSON, R. 1994. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 2, 1-216.
- ATKINSON, R., ASCHMANN, S.M., PITTS JR., J.N. 1983. Kinetic of the gas-phase reaction of OH radicals with a series of  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyls at  $299\pm 2$ K. *International Journal of Chemical Kinetics* 15, 75-81.
- BAKEAS, E.B., ARGYRIS, D.I., SISKOS, P.A. 2003. Carbonyl compounds in the urban environment of Athens, Greece. *Chemosphere* 52, 805-813.
- BETTERTON, E.A. 1991. The partitioning of ketones between the gas and aqueous phases. *Atmos. Environ.* 25A, 1473–1477.
- BETTERTON, E.A. AND HOFFMANN, M.R. 1988. Henry's law constants of some environmentally important aldehydes. *Environ. Sci. Technol.* 22, 1415–1418.
- BIESENTHAL, T.A., SHEPSON, P.B. 1997. Observations of anthropogenic inputs of the isoprene oxidation products methyl vinyl ketone and methacrolein to the atmosphere. *Geophys. Res. Lett.* 24 (11), 1375-1378.

- BIESENTHAL, T.A., WU, Q., SHEPSON, P.B., WIEBE, H.A., ANLAUF, K.G., MACKAY, G.I. 1997. A study of relationship between isopren, its oxidation products, and ozone, in the lower fraser valley, BC. *Atmos. Environ.* 31 (14), 2049-2058.
- BRIMBLECOMBE, P. 1996. *Air Composition and Chemistry*. Cambridge University Press, New York
- BOWMAN, J.H., BARKET, D.J., SHEPSON, P.B. 2003. Atmospheric chemistry of nonanal. *Environ. Sci. Technol.* 37, 10, 2218-2225.
- CARLIER, P., HANNACHI, H., MOUVIER, G. 1986. The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere - A review. *Atmos. Environ.* 20 (11), 2079-2099.
- CALOGIROU, A., DUANE, M., KOTZIAS, D., LAHANIATI, M., LARSEN, B.R. 1997. Polyphenylenesulfide, noXon, an ozone scavenger for the analysis of oxygenated terpenes in air. *Atmos. Environ.* 31, 2741-2751.
- CAO, X.-L., HEWITT, C.N. 1994. Study of the degradation of adsorbents and of hydrocarbons during the passive sampling of air. *Enviro. Sci. Technol.* 28, 757-762.
- CICCIOLI, P., BRANCALEONI, E., POSSANZINI, M., BRACHETTI, A., DI PALO, C. 1984. Sampling, identification and quantitative determination of biogenic and antropogenic hydrocarbons in the forestal areas. *Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants: Proceeding of 3rd European Symposium, Varese, Italy*.
- COLLETT JR., J. L., DAUBE JR., B. C., GUNZ, D., HOFFMANN, M. R. 1990. Intensive studies of sierra nevada cloudwater chemistry and its relationship to precursor aerosol and gas concentration. *Atmos. Environ.* 24A (7), 1741-1757.
- COFER, W.R., COLLINS, V.G., TALBOT, R.W. 1985. Improved Aqueous Scrubber for Collection of Soluble Atmospheric Trace Gases. *Environ. Sci. Technol.* 19, 557-560.
- COFER, W.R., EDAHL, R.A. 1986. A new Technique for Collection, Concentration and Determination of Gaseous Tropospheric Formaldehyde. *Atmos. Environ.* 20(5), 979-984.
- CORREA, S., MARTINS, E., ARBILLA, G. 2003. Formaldehyde and acetaldehyde in a high traffic street of Rio de Janeiro, Brazil. *Atmospheric Environment*, 37, 23-29.
- DUTTA, C., SOM, D., CHATTERJEE, A., MUKHERJEE, A.K., JANA, T.K., SEN, S. 2009. Mixing ratios of carbonyls and BTEX in ambient air of Kolkata, India and their associated health risk. *Environmental Monitoring and Assessment* 148, 1-4, 97-107.
- DUMDEI, B.E., KENNY, D., V., SHEPSON, P.B., KLEINDIENST, T.E., NERO, C.M., CULPITT, L.T., CLAXTON, L.D. 1988. MS/MS Analysis of the Products of the Toluene Photooxidation and Measurement of Their Mutagenic Activity. *Environ. Sci. Technol.* 22, 1493-1498.
- ELLIS, W.D., TOMETZ, P.V. 1972. Room-Temperature Catalytic Decomposition of Ozone. *Atmos. Environ.* 6, 707-714.
- FINLAYSON-PITTS, B.J., PITTS, JR., J.N. 2000. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, Academic Press, San Diego.
- FUENTES, J. D., LERDAU, M., ATKINSON, R., BALDOCCHI, D., BOTTENHEIM, J. W., CICCIOLI, P., LAMP, B., GERON, C., GU, L., GUENTHER, A., SHARKEY, T. D., STOCKWELL, W. 2000. Biogenic hydrocarbons in the atmospheric boundary layer: A review. *Bull. Amer. Meteorol. Soc.*, 81 (7), 1537-1575.

- FORESTER, C. D., WELLS, J. R. 2009. Yields of Carbonyl Products from Gas-Phase Reactions of Fragrance Compounds with OH Radical and Ozone. *Environmental Science & Technology* 43, 10, 3561-3568.
- FUNK, W., DAMMANN, V., DONNEVERT, G. 1992. *Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie*, VCH, Weinheim.
- GLAZE, W. H., KOGA, M., CANCELLA, D. 1989. Ozonisation Byproducts. Improvement of an aqueous-Phase Derivatisation Method for the Detection of Formaldehyde and other Carbonyl Compounds formed by the Ozonisation of Drinking Water. *Environ. Sci. Technol.* 23(7), 838-847.
- GHOOS, Y., HIELE, M., RUTGEERTS, P., VANTRAPPEN, G. 1989. Porous-layer open-tubular GC in combination with an ion trap detector to assess volatile metabolites in human breath. *Biomed. Environ. Mass Spectrometry* 18, 613-616.
- GIERCZAK, T., BURKHOLDER, J.B., TALUKDAR, R.K., MELLOUKI, A., BARONE, S.B., RAVISHANKARA, A.R. 1997. Atmospheric fate of methyl vinyl ketone and methacrolein. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* 110(1), 1-10.
- GIERCZAK, T., BURKHOLDER, J.B., BAUERLE, S., RAVISHANKARA A.R. 1998. Photochemistry of acetone under tropospheric conditions. *Chemical Physics* 231, 229-244.
- GOLDAN, P. D., KUSTER, W.C., FEHSENFELD, F.C. 1997. Nonmethane hydrocarbon measurements during the tropospheric OH photochemistry experiment. *J. Geophys. Res.* 102 (D5), 6315-6324.
- GOLDSTEIN, A.H., SCHADE, G.W. 2000. Quantifying biogenic and anthropogenic contributions to acetone mixing ratios in a rural environment. *Atmos. Environ.* 34, 4997-5006.
- GRANBY, K., CHRISTENSEN, C.S., LOHSE, C. 1997. Urban and semi-rural observations of carboxylic acids and carbonyls. *Atmos. Environ.* 31 (10), 1403-1415.
- GROSJEAN, D. 1982. Formaldehyde and other carbonyls in Los Angeles Ambient Air. *Environ. Sci. Technol.* 16(5), 254-262.
- GROSJEAN, D., WRIGHT, B. 1983. Carbonyls in urban fog, ice fog and cloudwater and rainwater. *Atmos. Environ.* 17, 2093-2096.
- GROSJEAN, D., GROSJEAN, E., GERTLER, A.W. 2001. On-Road Emissions of Carbonyls from Light-Duty and Heavy-Duty Vehicles. *Environ. Sci. Technol.* 35, 45-53.
- GROSJEAN, D., GROSJEAN, E., MOREIRA, L.F.R. 2002. Speciated Ambient Carbonyls in Rio de Janeiro, Brazil. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1389-1395.
- GROSJEAN, E., GROSJEAN, D., FRASER, M., CASS, G.R. 1996. Air quality model evaluation data for organics. 2. C1-C14 carbonyls in Los Angeles air. *Environ. Sci. Technol.* 30 (9), 2687-2703.
- GROSJEAN, E., GREEN, P.G., GROSJEAN, D. 1999. Liquid Chromatography Analysis of Carbonyl (2,4-Dinitrophenyl)hydrazones with Detection by Diode Array Ultraviolet Spectroscopy and by Atmospheric Pressure Negative Chemical Ionization Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* 71, 1851-1861.
- GUIMARAES, C.S., CUSTODIO, D., DE OLIVEIRA, R.C.S., VARANDAS, L.S., ARBILLA, G. 2010. Comparative Study of Automotive, Aircraft and Biogenic Emissions of Aldehydes and Aromatic Compounds. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 84, 2, 180-184.

- GUO, S.J., WEN, S., WANG, X.M., SHENG, G.Y., FU, J.M., HU, P., YU, Y.X. 2009. Carbon isotope analysis for source identification of atmospheric formaldehyde and acetaldehyde in Dinghushan Biosphere Reserve in South China. *Atmospheric Environment* 43, 22-23, 3489-3495.
- HARTMANN, W. R. 1990. Carbonsäuren in der Atmosphäre. Dissertation Johannes-Gutenberg-Universität Mainz.
- HASZPRA, L., SZIGETI, A., SZILAGYI, I., TARCZAY, K. 2001. Emission Factors for the Hungarian Car Fleet. *Eurotrac Newsletter* 23, 23-27.
- HELMIG, D. 1997. Ozone removal Techniques in the Sampling of atmospheric volatile organic trace Gases. *Atmos. Environ.*, 31(21), 3635-3651.
- HEINOLD, B., TILGNER, A., JAESCHKE, W., HAUNOLD, W., KNOTH, O., WOLKE, R., HERRMANN, H. 2005. Meteorological characterisation of the FEBUKO hill cap cloud experiments, Part II: Tracer experiments and flow characterisation with nested non-hydrostatic atmospheric models. *Atmos. Environ.*, 39, 23-24, 4195-4207.
- HO, K.F., LEE, S.C., LOUIE, P.K.K., ZOU, S.C. 2002. Seasonal variation of carbonyl compound concentrations in urban area of Hong Kong. *Atmos. Environ.* 36, 1259-1265.
- HOLLAND, F., ASCHMUTAT, U., HEßLING, M., HOFZUMAHAUS, A., EHHALT, D. H. 1998. Highly Time Resolved Measurement of OH During POPCORN Using Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy. *J. Atmos. Chem.* 31, 205-225.
- HOUDIER, S., PERRIER, S., DEFRANCQ, E., LEGRAND, M. 2000. A new fluorescent probe for sensitive detection of carbonyl compounds: sensitivity improvement and application to environmental water samples. *Anal. Chim. Acta* 412, 221-233.
- IGAWA, M., MUNGER, J. W., HOFFMANN, M. R. 1989. Analysis of aldehydes in cloud- and fogwater samples by HPLC with a postcolumn reaction detector. *Environ. Sci. Technol.* 23, 556-561.
- JAKOBER, CH.A., CHARLES, M.J., KLEEMAN, M.J., GREEN, P.G. 2006. LC-MS Analysis of Carbonyl Compounds and Their Occurrence in Diesel Emissions. *Anal. Chem.* 78, 5086-5093.
- KALLINGER G., NIESSNER R. 1997. Development and laboratory investigation of a denuder sampling system for the determination of carbonyl compounds in stack gas. *Fres. J. Anal. Chem.*, 358, 687-693.
- KARST, U., BINDING, N., CAMMANN, K., WITTIG, U. 1997. Interferences of nitrogen dioxide in the determination of aldehydes and ketones by sampling on 2,4-dinitrophenylhydrazine-coated solid sorbent. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 345, 48-52.
- KEAN, A.J., GROSJEAN, E., GROSJEAN, D., HARLEY, R.A. 2001. On-Road Measurement of Carbonyls in California Light-Duty Vehicle Emissions. *Environ. Sci. Technol.* 35, 4198-4204.
- KLEINDIENST, T.E., BLANCHARD, F.T., CORSE, E.W., LONNMAN, W.A. 1995. Measurements of C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> carbonyls on DNPH-coated silica gel and C<sub>18</sub> cartridges in the presence of ozone. Measurement of toxic and related air pollutants: Proceeding of an international Symposium, Research Triangle, 295-305.
- KLEINDIENST, T. E., CORSE, E. W., BLANCHARD, F. T. 1998. Evaluation of the performance of DNPH-coated silica gel and C18 cartridges in the measurement of formaldehyde in the presence and absence of ozone. *Environ. Sci. Technol.* 32 (1), 124-130.

- KOOTSTRA, P.R. AND HERBOLD, H.A. 1995. Automated solid-phase extraction and coupled-column reversed-phase liquid chromatography for the trace level determination of low molecular-mass carbonyl compounds in air. *J. Chromatogr.* 697, 203-211.
- KOPPMANN, R., JOHNEN, F.J., KHEDIM, A., RUDOLPH, J., WEDEL, A., WIARDS, B.J. 1995. The influence of the ozone on light nonmethan hydrocarbons during cryogenic preconcentration. *Geophys. Res.*, 100, 11,383-11,391.
- KRAMBERGER-KAPLAN, H. 2003. Carbonsäuren und Dicarbonsäuren in atmosphärischen Mehrphasenprozessen - Analytische Entwicklungen und feldexperimentelle Untersuchungen. Dissertation.
- KURTENBACH, R. 2002. Persönliche Mitteilung, Bergische Universität Wuppertal.
- KUTTLER, W.: Mikro- und Mesoklima, Stadtklima. In: Hupfer, P., Kuttler, W. (Hrsg.) 2005: Witterung und Klima – Eine Einführung in die Meteorologie und Klimatologie, Teubner, Stuttgart.
- LARSEN, B.R., BRUSSOL, C., KOTZIAS, D., VELTKAMP, T., ZWAAGSTRA, O., SLANINA, J. 1998. Sample Preparation for Radiocarbon ( $^{14}\text{C}$ ) Measurements of Carbonylcompounds in the Atmosphere: Quantifying the Biogenic Contribution. *Atmos. Environ.*, 32 (9), 1485-1492.
- LARSEN B.R., TUDOS A., SLANINA, J., VAN DER BORG K., KOTZIAS D. 2001. Quantification of airborne fossil and biomass carbonylic carbon by combined radiocarbon and liquid chromatography mass spectrometry. *Atmos. Environ.*, 35, 5695-5707.
- LEE, Y.-N. AND ZHOU, X. 1993. Methode for the determination of some soluble atmospheric carbonyl compounds. *Environ. Sci. Technol.* 27, 749-756.
- LIPARI, F. AND SWARIN, S. J. 1985. 2,4-Dinitrophenylhydrazones-coated Fluorisil sampling cartridges for the determination of formaldehyde in air. *Environ. Sci. Technol.* 19, 70-74.
- MATSUNAGA, S. AND KAWAMURA, K. 2000. Determination of  $\alpha$ - and  $\beta$ -hydroxycarbonyls and dicarbonyls in snow and rain samples by GC/FID and GC/MS employing benzyl hydroxyl oxime derivatization. *Anal. Chem.* 72(19), 4742-4746.
- MATSUNAGA, S., MOCHIDA, M., KAWAMURA, K. 2003. Growth of organic aerosols by biogenic semi-volatile carbonyls in the forestal atmosphere. *Atmos. Environ.*, 37, 2045-2050.
- MATSUNAGA, S., MOCHIDA, M., KAWAMURA, K. 2004. Variation on the atmospheric concentrations of biogenic carbonyl compounds and their removal processes in the northern forest at Moshiri, Hokkaido Island in Japan. *Geophys. Res.* 109(D4), Artikelnr. D04302.
- MATSUNAGA, S.N., KATO, S., YOSHINO, A., GREENBERG, J.P., KAJII, Y., GUENTHER, A.B. 2005. Gas-aerosol partitioning of semi volatile carbonyls in polluted atmosphere in Hachioji, Tokyo. *Geophys. Res. Lett.* 32 (11), Artikelnr. L11805.
- MATSUNAGA, S.N., GUENTHER, A.B., IZAWA, Y., WIEDINMYER, C., GREENBERG, J.P., KAWAMURA, K. 2007. Importance of wet precipitation as a removal and transport process for atmospheric water soluble carbonyls. *Atmos. Environ.* 41, 790-796.
- MUNGER, J.W., COLLETT JR., J.L., DAUBE JR., B.C., HOFFMANN, M.R. 1989. Carboxylic acids and carbonyl compounds in southern California clouds and fogs. *Tellus* 41B, 230-242.

- MUNGER, J.W. 1989. Chemical composition of fogs and clouds in southern California. Ph.D. Thesis, California Institute of Technology, Pasadena, CA.
- MUNGER, J.W., COLLETT JR., J.L., DAUBE JR., B.C., HOFFMANN, M.R. 1990. Fogwater chemistry at riverside, California. *Atmos. Environ.* 24B(2), 185-205.
- MUNGER, J.W., JACOB, D.J., DAUBE, B.C., HOROWITZ, L.W. 1995. Formaldehyde, glyoxal and methylglyoxal in air and cloudwater at a rural mountain site in central Virginia. *J. Geophys. Res.* 100(D5), 9325-9333.
- NAMIESNIK, J., PILARCZYK, M. 1997. A review of denudation - Technique for sampling and measurement of atmospheric trace constituents. *Toxic. Environ. Chem.*, 64, 203-229.
- OBERMEYER, G., ASCHMANN, S.M., ATKINSON, R., AREY, J. 2009. Carbonyl atmospheric reaction products of aromatic hydrocarbons in ambient air. *Atmospheric Environment* 43, 24, 3736-3744.
- ORTIZ, R., HAGINO, H., SEKIGUCHI, K., WANG, Q., SAKAMOTO, K. 2006. Ambient air measurements of six bifunctional carbonyls in a suburban area. *Atmospheric Research* 82, 709-718.
- ORTIZ, R., ENYA, K., SEKIGUCHI, K., SAKAMOTO, K. 2009. Experimental testing of an annular denuder and filter system to measure gas-particle partitioning of semivolatile bifunctional carbonyls in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 43, 2, 382-388.
- PEREIRA, E.A., CARRILHO, E., TAVARES M.F.M. 2002. Laser-induced fluorescence and UV detection of derivatized aldehydes in air samples using capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, 979, 409-416
- VAN PINXTEREN D., PLEWKA A., HOFMANN D., MÜLLER K., KRAMBERGER H., SVRCINA B., BÄCHMANN K., JAESCHKE W., MERTES S., COLLETT JR. J.L., HERRMANN H. 2005. Schmücke hill cap cloud and valley stations aerosols characterisation during FEBUKO (II): Organic compounds. *Atmos. Environ.* 39, 4305-4320.
- PIRES, M. AND CARVALHO, L.R.F. 1998. An artifact in air carbonyls sampling using C<sub>18</sub> DNPH-coated cartridge. *Analytica Chimica Acta* 367, 223-231.
- POSSANZINI M., DI PALO V. 1996. Short term measurements of acrolein in air. *Chromatographia*, 43 (7/8), 433-435.
- POSSANZINI, M., DI PALO, V., PETRICCA, M., FRATARCANGELI, R., BROCCO, D. 1996. Measurements of lower carbonyls in Rome ambient air. *Atmos. Environ.* 30, 3757-3764.
- POSSANZINI, M. DI PALO, V., BRANCALEONI, E., FRATTONI, M., CICCIOI, P. 2000. A train of carbon and DNPH-coated cartridges for the determination of carbonyls from C-1 to C-12 in air and emission samples. *Atmos. Environ.* 34 (29/30), 5311-5318.
- PÖTZSCH, S. 2001. Entwicklung von miniaturisierten Verfahren zur Analyse von Carbonsäuren in unterschiedlichen atmosphärischen Phasen. Dissertation.
- RAO, X., KOBAYASHI, R., WHITE.MORRIS, R., SPAULDING, R., FRAZEY, P., CHARLES, M.J. 2001. GC/ITMS Measurement of carbonyls and multifunctional carbonyls in PM<sub>2.5</sub> particles emitted from motor vehicles. *J. AOAC Int.* 2001, 84, 699-705.
- REISSELL, A. AND AREY, J. 2001. Biogenic volatile organic compounds at Azua and elevated sites during the 1997 Southern California Ozone study. *J. Geophys. Res.*, 106(D2), 1607-1621.

- REISSELL, A., MACDONALD, C., ROBERTS, P., AREY, J. 2003. Characterisation of biogenic volatile organic compounds and meteorology at Azua during the SCOS97-NARSTO. *Atmos. Environ.*, 37, Supplement No. 2, S181-S196.
- RIEMER, D.D., MILNE, P.J., FARMER, C.T., ZIKA, R.G. 1994. Determination of terpene and related compounds in semi-urban air by GC.MSD. *Chemosphere* 28 (4), 837-850.
- RODIER, D.R., NONDEK, L., BIRKS, J.W. 1993. Evaluation of Ozone and water vapour interferences in the derivatisation of atmospheric aldehydes with dansylhydrazin. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2814-2820.
- ROEDEL, W. 1994. Physik unsere Umwelt: Die Atmosphäre. Springer-Verlag, Berlin.
- SAKAGUWA, H., KAPLAN, I.R., SHEPARD, L.S. 1993. Measurement of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, aldehydes and organic acids in Los Angeles rainwater: Their sources and deposition rates. *Atmos. Environ.*, 27(2), 203-219.
- SCHAUER, J.J., KLEEMAN, M.J., CASS, G.R., SIMONEIT, B.R.T. 1999. Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C-1 through C-30 organic compounds from medium duty diesel trucks. *Environ. Sci. Technol.* 33(10), 1578-1587.
- SCHAUER, J.J., KLEEMAN, M.J., CASS, G.R., SIMONEIT, B.R.T. 2002. Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub> Organic compounds from gasoline-powered motor vehicles. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1169-1180.
- SCHLOMSKI, S. 2000. Entwicklung von Methoden zur Analyse von Carbonylverbindungen in der Atmosphäre. Dissertation.
- SEINFELD, J.H., PANDIS, S.N. 1998. Atmospheric Chemistry and Physics, John Wiley & Sons, New York.
- SESANA, G., NANO, G., BAY, A., BALESTRI, S. 1991. New sampling tool for airborne volatile aldehydes. *Fresenius J. Anal. Chem.* 339, 485-487.
- SHEPSON, P.B., HASTIE, D.R., SCHIFF, H.I., POLIZZI, M., BOTTENHEIM, J.W., ANLAUF, K., MACKAY, G.I., KARECKI, D.R. 1991. Atmospheric concentrations and temporal variations of C1-C3 carbonyl compounds at two rural sites in central Ontario. *Atmos. Environ.* 25A (9), 2001-2015.
- SINGH, H.B., ZIMMERMANN, P.B., IN: NRIAGU, J.O. (Ed.), Gaseous Pollutants, Characterisation and Cycling. *Advances in Environmental Science and Technology* 1992, Vol. 24 Wiley, New York.
- SIRJU, A.P., SHEPSON, P.B. 1995. Laboratory and Field Investigation of the DNPH Cartridge Technique for the Measurement of Atmospheric Carbonyl Compounds. *Enviro. Sci. Technol.* 29, 384-392.
- SLANINA J., DE WILD P.J., WYERS G.P. 1992. The Application of Denuder Systems to the Analysis of Atmospheric Components. In: *Gaseous Pollutants: Characterisation and Cycling*. 129-155, John Wiley, New York.
- SMITH, D.F., KLEINDIENST, T.E., HUDGENS, E.E. 1989. Improved HPLC-method for artifact-free measurements of aldehydes in the presence of ozone using 2,4-dinitrophenylhydrazine. *J. Chromatogr.* 483, 431-436.
- SPAULDING, R.S., FRAZEY, P., RAO, X., CHARLES, M.J. 1999. Measurement of Hydroxy Carbonyls and Other Carbonyls in Ambient Air Using Pentafluorobenzyl Alcohol as a Chemical Ionization Reagent. *Anal. Chem.* 71, 3420-3427.



- SPAULDING, R.S., TALBOT, R.W., CHARLES, M.J. 2002. Optimization of a Mist Chamber (Cofer Scrubber) for Sampling Water-Soluble Organics in Air. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1798-1808.
- SPAULDING, R.S., SCHADE, G.W., GOLDSTEIN, A.H., CHARLES, M.J. 2003. Characterisation of secondary atmospheric photooxidation products: Evidence for biogenic and anthropogenic sources. *J. Geophys. Res.*, 108(D8), 4247.
- SPIVAKOVSKY C.M., LOGAN J.A., MONTZKA S.A., BALKANSKI Y.J., FOREMAN-FOWLER M., JONES D.B.A., HOROWITZ L.W., FUSCO A.C., BRENNINKMEIJER C.A.M., PRATHER M.J., WOFSY S.C., MCELROY M.B. 2000. Three-Dimensional Climatological Distribution of Tropospheric OH: Update and Evaluation. *J. Geophys. Res.* 105, 8931-8980.
- STAEHELIN, J., KELLER, C., STAEHL, W., SCHLÄPFER, K., WUNDERLI, S. 1998. Emission factors from road traffic from a tunnel study (Gubrist tunnel, Switzerland). Part III: Results of organic compounds, SO<sub>2</sub>, and speciation of organic exhaust emissions. *Atmos. Environ.* 32 (6), 999-1009.
- STEINBERG, S., KAPLAN, I.R. 1984. The determination of low molecular weight aldehydes in rain, fog and mist by reversed phase liquid chromatography of the 2,4-Dinitrophenylhydrazone derivatives. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 18, 253-266.
- STROUD, C.A., ROBERTS, J.M., GOLDAN, P.D., KUSTER, W.C., MURPHY, P.C., WILLIAMS, E.J., HERIDE, D., PARRISH, D., SUEPER, D., TRAINER, M., FEHSENFELD, F.C., APEL, E.C., RIEMER, D., WERT, B., HENRY, B., FRIED, A., MARTINEZ-HARDER, M., HARDER, H., BRUNE, W.H., LI, G., XIE, H., YOUNG, V.L. 2001. Isopren and its oxidation products, methacrolein and methylvinyl ketone, at an urban forested site during the 1999 southern oxidants study. *J. Geophys. Res.*, 106(D8), 8035-8046.
- TANNER, R.L., MARKOVITS, G.Y., FERRERI, E.M., KELLY, T.J. 1986. Sampling and determination of gas-phase hydrogen peroxide following removal of ozone by gas-phase reaction with nitric oxide. *Anal. Chem.* 58, 1857-1865.
- TEMIME, B., HEALY, R.M., WENGER, J.C. 2007. A denuder-filter sampling technique for the detection of gas and particle phase carbonyl compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 6514-6520.
- TRICK, S. UND VEITEL, H. 2002. Persönliche Mitteilung, Institut für Umweltphysik, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- TUAZON, E.C. AND ATKINSON, R. 1990. A product study of the gas-phase reaction of isoprene with the OH radical in the presence of NO<sub>x</sub>. *Int. J. Chem. Kinet.* 22, 1221-1236.
- UEBORI, M. AND IMAMURA, K. 2004. Analysis of Aliphatic and Aromatic Carbonyl Compounds in Ambient Air by LC/MS/MS. *Analytical Science* 20, 1459-1462.
- VAIRAVAMURTHY A., ROBERTS J. M., NEWMAN L. 1992. Methods for determination of low molecular weight carbonyl compounds in the atmosphere: A review. *Atmos. Environ.*, 26A, 1965-1993.
- VAIRAVAMURTHY, A., ROBERTS, J. M., NEWMAN, L. 1993. Sampling of atmospheric carbonyl compounds for determination by liquid chromatography after 2,4-Dinitrophenylhydrazine labeling. *Sampling and Analysis of Airborne Pollutants: American Chem. Society Symposium Series*, Washington, 149-174.
- VALSARAJ, K.T., THOMA, G.J., REIBLE, D.D. AND THIBODEAUX, L.J. 1993. On the enrichment of hydrophobic organic compounds in fog droplet. *Atmos. Environ.* 27A (2), 203-210.

- VREKOUSSIS, M., WITTRICK, F., RICHTER, A., BURROWS, J.P. 2009. Temporal and spatial variability of glyoxal as observed from space. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 13, 4485-4504.
- WARNECK, P. 2003. In-cloud chemistry opens pathway to the formation of oxalic acid in the marine atmosphere. *Atmos. Environ.* 37, 2423-2427.
- WAYNE, R.P., BARNES, I., BIGGS, P., BURROWS, J.P., CANOSA-MAS C.E., HJORTH, J., LE BRAS, G., MOORTGAT, G.K., PERNER, D., POULET, G., RESTELLI, G., SIDEBOTTOM, H. 1991. The nitrate radical: Physics, Chemistry and the atmosphere. *Atmos. Environ.* 25(1), 1-203.
- WEBER, D., NAU, M. 1997. Elektrische Temperaturmessung. JUMO, Fulda.
- WEEBER, K.-W. 1990. Smog über Attika, Umweltverhalten im Altertum, Zürich – München, 120f.
- WIEPRECHT, W., ACKER, K., MERTES, S., COLLETT, J., JAESCHKE, W., BRUGGEMANN, E., MOLLER, D., HERRMANN, H. 2005. Cloud physics and cloud water sampler comparison during FEBUKO. *Atmos. Environ.* 39, 23-24, 4267-4277.
- WIKIPEDIA-KLEINER FELDBERG. [HTTP://WWW.WIKIPEDIA.ORG/WIKI/KLEINER\\_FELDBERG](http://www.wikipedia.org/wiki/KLEINER_FELDBERG).
- WILLIAMS, E.L. II AND GROSJEAN, D. 1990. Removal of atmospheric oxidants with annular denuders. *Enviro. Sci. Technol.*, 24, 811-814.
- YOKOUCHI, Y AND SANG, M. 1991. Trace determination of volatile organic compounds in soil based on thermal vaporizations followed by Tenax-GC trapping and capillary gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromat.* 555, 297-301.
- ZHOU, X., MOPPER, K. 1990. Measurement of sub-parts-per-billion levels of carbonyl compounds in marine air by a simple cartridge trapping procedure followed by LC. *Environ. Sci. Technol.* 24(10) 1428-1485.
- ZHOU, X. AND MOPPER, K. 1990. Apparent partition coefficients of 15 carbonyl compounds between air and seawater and between air and freshwater; Implications for air-sea exchange. *Environ. Sci. Technol.*, 24 , 1864–1869.
- ZIMMER, W. 1997. Funktion und Bedeutung der Isoprenabgabe durch Pflanzen. *Biologie in unserer Zeit*, 27 (1), 34-39.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

VAN PINXTEREN, D., PLEWKA, A., HOFMANN, D., MÜLLER, K., KRAMBERGER, H., SVRCINA, B., BÄCHMANN, K., JAESCHKE, W., MERTES, S., COLLETT JR., J.L., HERRMANN, H. 2005.

Schmücke hill cap cloud and valley stations aerosols characterisation during FEBUKO (II): Organic compounds. *Atmospheric Environment* 39, 23-24, 4305-4320.

K. MÜLLER, D. VAN PINXTEREN, A. PLEWKA, B. SVRCINA, H. KRAMBERGER, D. HOFMANN, K. BÄCHMANN, H. HERRMANN 2005. Aerosol characterisation at the FEBUKO upwind station Goldlauter (II): Detailed organic chemical characterization. *Atmospheric Environment* 39, 23-24, 4219-4231.



## 10 Anhang

### 10.1 Auslegung und Beschichtung der Denuder

Um sicherzustellen, dass das Ozon quantitativ aus der Luftprobe entfernt wird, muß die Auswascheffizienz bei eins liegen. Der Durchfluß (500 ml/min) war gegeben. Der Rohrdurchmesser ergab sich zum einen aus der Forderung nach laminarem Fluß, zum anderen durch praktische Erwägungen. Die Denuderlänge wurde mit Hilfe der Gleichung von Gormley und Kennedy (J. SLANINA 1992, S. PÖTZSCH 2001) berechnet, für eine Auswascheffizienz nahe eins und möglichst geringe Denuderlänge.

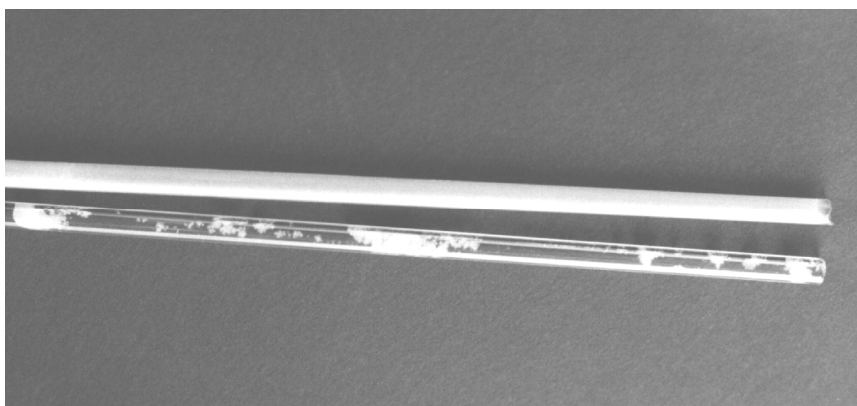
**Tabelle 10-1: Auslegung eines Einfachdenuders.**

<b>Berechnung der Reynoldszahl</b>	
Durchfluß [ml/min]	500
Rohrdurchmesser [cm]	0,5
kinematische Viskosität (Luft) $\nu$ bei 25 Grad [cm <sup>2</sup> /s]	0,152
Reynoldszahl Re	<b>139,61</b>
Einlaulänge L [cm]	4,89
<b>Berechnung Effizienz</b>	
Denuderlänge [cm]	<b>26</b>
Diffusionskoeffizient [cm <sup>2</sup> /s] Ozon	0,182
Faktor $\delta$	0,45
Sammeleffizienz $c/c_0$	<b>0,001</b>
Auswasch-Effizienz	<b>0,999</b>

Aufgrund des Ergebnisses wurde mit beschichteten Denudern zwischen 27,5 und 28,5 cm (Denuderlänge + Einlaulänge, teilweise in Vorkonstruktion berücksichtigt) gearbeitet.

Als Denudermaterial sind in der Literatur verschiedene Materialien beschrieben. Für die vorliegende Arbeit wurde aus Kostengründen und aufgrund des Vorteils der visuellen Kontrolle der Gleichmäßigkeit der Beschichtung Glas als Material gewählt.

Die gleichmäßige Beschichtung von unbehandelten Glasoberflächen war nicht möglich, daher wurde die Innenseite der Glasdenuder mit einem Sandstrahlgebläse aufgerauht. Beschichtungsergebnisse für aufgerauhte und unbehandelte Glasdenuder siehe Abbildung 10-1.



**Abbildung 10-1:** KI-beschichtete Glasdenuder, unten: ohne Aufrauhung, oben: nach Aufrauhung mit Sandstrahlgebläse.

Bei einem Sammelvolumen von 720 l Luft/Tag ( $0,5 \text{ l/min} \times 24 \text{ h}$ ) und einer Ozonkonzentration von  $240 \mu\text{g/m}^3$  (Schwellenwert für Ozon zur Auslösung von Maßnahmen zur Verminderung der Ozonvorläufersubstanzen) beträgt die benötigte Menge an KI 1,2 mg (s. Reaktionsgleichung von KI mit  $\text{O}_3$  bei der Anwesenheit von Wasser in Kapitel 3.3.1).

Um die erreichte Beschichtungsmenge zu quantifizieren, wurde mit Hilfe der Kapillarzonen-elektrophorese (CE) eine quantitative Iodid-Bestimmung durchgeführt. Dabei konnte eine Beschichtungsmenge von 60 bis 70 mg gemessen werden. Das entspricht einem Überschuß im Bereich Faktor 50 im Vergleich zur benötigten stöchiometrischen Menge.

## 10.2 GC-Methoden

### HP6890 GC METHOD: BS\_25-18

#### OVEN

Initial temp: 60 °C (On)  
Maximum temp: 320 °C  
Initial time: 2.45 min  
Equilibration time: 0.50 min  
Ramps:  

	Rate	Final temp	Final time
1	8.00	220	0.00
2	30.00	280	5.00
3	0.0 (Off)		

  
Post temp: 0 °C  
Post time: 0.00 min  
Run time: 29.45 min

#### FRONT INLET (HP PTV)

Mode: Solvent Vent  
Initial temp: 0 °C (On)  
Initial time: 0.80 min  
Gas type: Hydrogen  
Ramps:  

	Rate	Final temp	Final time
1	600.00	250	1.25
2	600.00	350	15.00
3	0.0 (Off)		

  
Cryo: On  
Cryo use temp: 175 °C  
Cryo Timeout: 10.00 min (On)  
Cryo Fault: On  
Pressure: 2.18 bar (On)  
Vent time: 0.79 min  
Vent flow: 60.0 mL/min  
Vent Pressure: 0.00 bar  
Purge flow: 90.1 mL/min  
Purge time: 2.45 min  
Total flow: 101.6 mL/min  
Gas saver: On  
Saver flow: 20.0 mL/min  
Saver time: 20.00 min  
Gas type: Hydrogen

#### COLUMN

Capillary Column  
Model Number: HP 19091M-436x  
HP-5 TraceAnalysis  
Max temperature: 325 °C  
Nominal length: 60.0 m  
Nominal diameter: 250.00 µm  
Nominal film thickness: 0.25 µm  
Mode: const. pressure  
Pressure: 2.18 bar  
Nominal initial flow: 4.0 mL/min  
Average velocity: 68 cm/sec  
Inlet: Front Inlet  
Outlet: Front Detector  
Outlet pressure: ambient

#### FRONT DETECTOR (ECD)

Temperature: 320 °C (On)  
Anode purge flow: 5.5 mL/min (On)  
Mode: Constant makeup flow  
Makeup flow: 55.0 mL/min (On)  
Makeup Gas Type: Nitrogen  
Adjust offset: 60.00  
Electrometer: On

#### FRONT INJECTOR:

Sample Washes: 2  
Sample Pumps: 0  
Injection Volume: 25.0 µl  
Syringe Size: 50.0 µl  
Nanoliter Adapter: Off  
PreInj Solvent A Washes: 2  
PreInj Solvent B Washes: 2  
PostInj Solvent A Washes: 2  
PostInj Solvent B Washes: 2  
Viscosity Delay: 0 s  
Plunger Speed: Slow  
PreInjection Dwell: 0.00 min  
PostInjection Dwell: 0.00 min  
Sampling Depth: -2.0 mm

**HP6890 GC METHOD: BS100-1****OVEN**

Initial temp: 60 °C (On)  
 Maximum temp: 320 °C  
 Initial time: 4.15 min  
 Equilibration time: 0.50 min  
 Ramps: (s. Methode BS\_25-18)  
 Run time: 35.23 min

**FRONT INLET (HP PTV)**

Mode: Solvent Vent  
 Initial temp: 0 °C (On)  
 Initial time: 2.50 min  
 Gas type: Hydrogen

**Ramps:**

	Rate	Final temp	Final time
1	600.00	250	1.25
2	150.00	300	15.00
3	0.0(Off)		

Cryo: On  
 Cryo use temp: 170 °C  
 Cryo Timeout: 25.00 min (On)  
 Cryo Fault: On  
 Pressure: 2.18 bar (On)  
 Vent time: 2.49 min  
 Vent flow: 100.0 mL/min  
 Vent Pressure: 0.00 bar  
 Purge flow: 500.0 mL/min  
 Purge time: 4.15 min

Total flow: 511.5 mL/min  
 Gas saver: On  
 Saver flow: 20.0 mL/min  
 Saver time: 22.00 min  
 Gas type: Hydrogen

**COLUMN**

(s. Methode BS\_25-18)

**FRONT DETECTOR (ECD)**

(s. Methode BS\_25-18)

**FRONT INJECTOR:**

Sample Washes: 2  
 Sample Pumps: 0  
 Repeat Injection: 4 times  
 Delay between repeats: 25 seconds  
 Total Injection Volume: 100.0 µl  
 Injection Volume: 25.0 µl  
 Syringe Size: 50.0 µl  
 Nanoliter Adapter: Off  
 PreInj Solvent A Washes: 2  
 PreInj Solvent B Washes: 2  
 PostInj Solvent A Washes: 2  
 PostInj Solvent B Washes: 2  
 Viscosity Delay: 0 s  
 Plunger Speed: Slow  
 PreInjection Dwell: 0.00 min  
 PostInjection Dwell: 0.00 min  
 Sampling Depth: -2.0 mm

**SATURN 2000.40****SATURN GC/MS WORKSTATION  
VERSION 5.51**

Trap Temperature: 180 °C  
 Manifold Temperature: 40 °C  
 Transfer Line Temperature: 250 °C  
 Filament Number: 1  
 Axial Modulation Voltage: 4.0 volts

3900 GC:

8410 AUTOSAMPLER

Syringe Size: 10 µL

Injection Mode: Std On Column

Solvent Penetration Depth: 90 %

Sample Penetration Depth: 80 %

Default Clean Vial: I

Default Clean Volume: 4.0 µL

Default Clean Strokes: 1

Default Clean Drawup Speed: 5.0 µL/sec

Clean Mode Pre-Inj Solvent Flushes: 3

Clean Mode Post-Inj Solvent Flushes: 2

Clean Mode Pre-Inj Sample Flushes: 1

Clean Mode Solvent Source: I &amp; II

**INJECTOR TYPE 1177**

Oven Power: On

Temperature: 180 C

Ramps:

Time(min)	Split(State)	Split(Ratio)
Initial	Off	Off
0.01	Off	Off
1.50	On	100
3.00	On	20

Constant Column Flow: 1.5 ml/min

Pulse Pressure: 38.6 psi

Pulse Duration: 1.50 min

**COLUMN OVEN**

Stabilization Time: 0.50 min

Ramps:

Temp(°C)	Rate(°C/min)	Hold(min)	Total(min)
60	0.0	1.50	1.50
220	5.0	0.00	33.50
280	20.0	3.00	39.5



### 10.3 GC-MS

**Tabelle 10-2:** Vollständige Bestandsaufnahme aller Aldehyde und Ketone

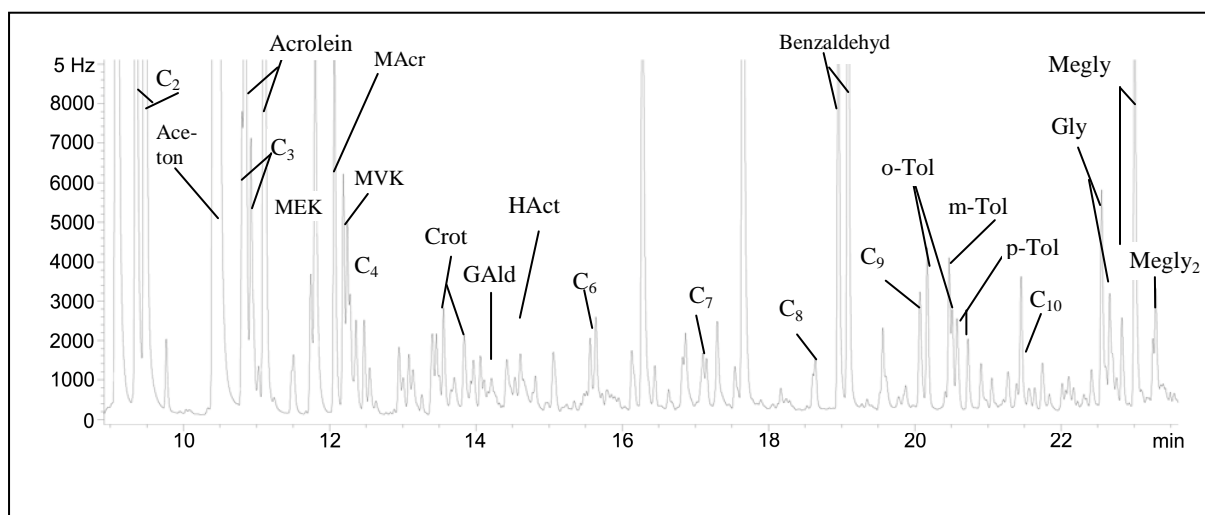
Retentions- zeiten	funktionelle Gruppe/ Substanz	M+	weitere Peaks (fett >=10%)	M- 181	M- 197	TUN NEL	HLU G	WAL D	LIWI
14,342;14,424	ungesättC5	279	<b>98</b> , 117, 207, <b>236</b> , 250, <b>264</b> , <b>279</b>	98			X	(x)	X
14,796	2-Methylbutan al	281	72, <b>83</b> , <b>84</b> , <b>85</b> , 111, 207, <b>222</b> , <b>239</b> , <b>253</b> , 266, 280		84	X	X	XX	XX
14,862	ungesättC5	279	<b>82</b> , 221, 232, <b>238</b> , 279	98	82	X	(x)	X	X
15,074; 15,268	iC53- Methylbutan al	281	100, 111, 133, 207, <b>222</b> , <b>239</b> , <b>264</b> , <b>266</b> , <b>281</b>	100		X	X	XX	XX
15,364	Cyclo- pentanon	<b>279</b>	<b>98</b> , 207, (250), 264, <b>279</b>	<b>98</b>		X	(x)	(x)	(x)
15,431		281	72, 119, 124, 206, 241, 264, 280/281,			X	X	X	X
15,479 (15,498)	ungesätt	265	120, <b>265</b> , 250 221, 226, <b>240</b> , <b>268</b>		84	X	(x)		
15,755; 15,933	2-Hexanon- isomer	295	<b>233</b> , <b>236</b> , <b>252</b> , 267, <b>280</b> , 294				X	X	X
15,982	2-ungesätt		105,106, <b>250</b> , 267, 280, 222			X	X	X	
16,564	iC6	295	119, <b>222</b> , <b>239</b> , 253, 280, 295	114	98	X	X	X	
16,674	2-Methyl- aldehyd	295	211, 239, <b>253</b> , 276		<b>98</b>	X	X	X	
17,291	2-Keton		72, 111, 97, 221, 233, 236, 264, 282				X	X	
17,322			193, 238, 255, 274, 275, 293(1,5%)			X			
17,372	ungesättC6	293	<b>98</b> , 112, <b>264</b> , 278, 293	112		X	(x)		
17,663	iC6	295	<b>114</b> , <b>134</b> , <b>189</b> , <b>197</b> , <b>222</b> , <b>239</b> , 252, 295	114		X	X	(x)	
17,695			<b>133</b> , <b>158</b> , <b>254</b> , <b>267</b> , <b>280</b> , <b>298</b>				X	X	
17,744			<b>112</b> , 131, 156, 236, <b>293</b>			X	X	X	
17,794	iCx		<b>222</b> , <b>239</b> , <b>266</b> , <b>278</b>			X			
17,809	2-ungesätt		<b>250</b> , 266, 278/280, 295				X	X	
17,842;18,068	2-ungesätt		81, 167, 193, <b>250</b> ,			X	X	X	
17,986	2-Keton		72, 100, 221, 236, 252, 264, 281				X	X	
18,018	2-KetonC6	295	<b>72</b> , 100, <b>119</b> , 221 <b>233</b> , <b>236</b> , <b>252</b> , 264, 294			X	(x)	(x)	
18,179	C5	279	98, 207, 234, 248, <b>264</b> , 276, 279	98		X	X	X	
18,341	2-KetonC7	309	<b>71</b> , <b>72</b> , <b>233</b> , <b>252</b> , 267, 276, 294	128		X	X	X	
18,569	C5ungesätt (BW)	279	<b>71</b> , <b>97</b> , <b>98</b> , <b>232</b> , <b>249</b> , <b>262</b> , <b>267</b> , <b>279</b>	98		X	(X)	(X)	
18,974	2-KetonC7	309	84, 128, 233, 236, 264	128		X	X	(x)	
19,101						X	X	X	
19,279	2-Keton		<b>221</b> , <b>233</b> , <b>236</b> , <b>253</b> , <b>266</b> , 280, 294			X			
19,295	2-Keton		84, 128, 233, 236, 253, 266, 280, 294			X	(X)	(X)	
19,329;19,850	2-Cyclo- hexanon	291	201, <b>248</b> , 261, 273/274, <b>291</b>			X	X	(X)	
19,425			100, 112, <b>128</b> , 192, 264, 280	128		X	X	X	
19,475			<b>83</b> , <b>95</b> , <b>97</b> , <b>111</b> , <b>209</b> , <b>224</b> , 250, 269				X	X	
19,523			85, 222, <b>237</b> 80%, 267,			X	X		

Retentions- zeiten	funktionelle Gruppe/ Substanz	M+	weitere Peaks (fett >=10%)	M- 181	M- 197	TUN NEL	HLU G	WAL D	LIWI
19,975; 20,346		295	205, (239), 252, (267), 278, 289	114			X	(x)	
20,291	Cyclo- hexanon	293	263(M-NO), 276(M-OH)	112	96	X	X	X	
20,424	<b>3-KetonC6</b>	295	114, 238, 252, 267, 294	114		X	X	X	
20,652	iCx	295	85, 114, 221, 252	114			X	X	
20,998			<b>140</b> , 216, 263,			X	X	X	
21,09; 21,458	2-KetonC8	323	72, 142, <b>221, 233, 236, 252, 264, 282</b> , 322	142		X	X	X	
21,747	2-Keton		233, 236, <b>243, (250), 264</b> , 291				X	X	
22,208	iC7	309	<b>112, 128, 203, 239</b> , 264, <b>280, 208</b>				X	X	
22,256	2-ungesättC7	309	233, <b>250</b> , 293,				X	(x)	
22,398	2-ungesättC8	321	<b>81, 97, 111</b> , 218, <b>250</b> , 308			X	X	X	
22,558	2-ungesättC7	307	126, <b>225, 250</b> , 276, <b>343</b> , 373	126		X	X	(x)	
24,152	C8 ungesätt	321	140, 230, 239, 250, 281, 319	140		X	X		
24,36	iCx		222, 239, 340, 359				X	X	
24,504	ungesätt		128, <b>250</b> , 317			(x)	X	X	
24,584						(x)	X	X	
24,678						(x)	X	X	
24,742	ungesätt		250			(x)	X	X	
25,527			219, 272, 290, 318, 333				X	(x)	
26,633;26,931; 27,467;27,625; de 27,781;28,082; 28,226;28,597	Xylolaldehy	330	<b>116, 131, 233</b> , 271, <b>286</b> , 299, <b>329</b>			X	X	((x))	
26,821	ungesätt		<b>219, 234, 250, 267</b> , 295				X	X	
27,373			243, 358/359, 401, (475)				X	X	
28,546	ungesätt	349	236, 250, 350				X	X	
30,537(keinB W)	Ethylmethyl glyoxal	490	289, 293, 416	309	293	X	X	X	
30,758	ungesätt		111, 250, 276, 309, 363, 445				X	(x)	
31,033	C12- Aldehyd		96, 207, 222, 239 30%, 252, 293, 380, 476	198	182	(x)	X	X	
31,117;31,246; 31,407;31,792 viel BW	Ethyl2glyox al	504	(307(100%)), 415(50%), 505(1%)		307	X	X	X	
31,617			192,217,255,342, 359, 468, 488, 495			X	(x)	(x)	
32,158;32,095; 32,285;32,489 viel BW	Dicarbonyl		263/264, 275, 279, 294, 309, 430, 476, 491, (503/504)			X	X	X	
32,871	C13- Aldehyd		239, 222, 505, 376, 96				X	X	
33,700; (33,781)			98, 293,320/321, 415,				X	X	
34,373	ungesätt		82, 250, 293			X			
34,341			<b>284, 367, 429</b>				X	X	
34,483			<b>226, 293, 355, 429</b>				X		
34,627		488/ 489	264, 277, 291, 429, 488, 503			X	X	X	
35,001			210, 277, 414, 488				X	X	
35,119		467	217, 231, 291, 331				X		
37,451			429(70%)			X			
37,5	C14 BW		239				X	X	

### 10.4 Daten aus Quellenmessungen

**Tabelle 10-3:** Gemittelte Konzentrationen von Carbonylverbindungen in Citytunnel, Darmstadt, 12.12.02, 10-14 Uhr.

Carbonylverbindung	Konzentration in ppbV	Carbonylverbindung	Konzentration in ppbV
Acetaldehyd	4,141	Biacetyl	0,037
Propanal	0,386	Glykolaldehyd	0,066
Butanal	0,111	Hydroxyacetone	0,069
Pentanal	0,099	Acrolein	0,916
Hexanal	<NWG	Methacrolein	0,231
Heptanal	0,124	Methylvinylketon	0,194
Octanal	<NWG	Crotonaldehyd	0,102
Nonanal	<NWG	6-MHO	<NWG
Decanal	<NWG	Blätteraldehyd	<NWG
Benzaldehyd	0,266	Isobutanal	0,054
o-Tolylaldehyd	0,053	2-Pentanone	0,078
m-Tolylaldehyd	0,160	3-Pentanone	<NWG
p-Tolylaldehyd	0,082	3-Hexanon	<NWG
Glyoxal	0,113	2-Hexanon	0,067
Methylglyoxal	0,115	Methylethylketon	0,499
		Xylolaldehyd	0,026



**Abbildung 10-2:** Chromatogramm einer Tunnelprobe vom 12.12.02 von 11-12 Uhr. (Aus Platzgründen wurden nicht alle quantifizierten Peaks beschriftet.)

**Tabelle 10-4:** Gemittelte Konzentrationen von Carbonylverbindungen an der HLUG-Station, Hügelstraße, Darmstadt, 06.08.03, 10-16 Uhr.

Carbonylverbindung	Konzentration in ppbV	Carbonylverbindung	Konzentration in ppbV
Acetaldehyd	0,888	Biacetyl	0,019
Propanal	0,109	Glykolaldehyd	0,075
Butanal	0,031	Hydroxyaceton	0,034
Pentanal	0,029	Acrolein	0,031
Hexanal	0,050	Methacrolein	0,063
Heptanal	0,056	Methylvinylketon	0,066
Octanal	0,087	Crotonaldehyd	0,032
Nonanal	0,129	6-MHO	0,028
Decanal	0,000	Blätteraldehyd	0,039
Benzaldehyd	0,018	Isobutanal	0,051
o-Tolylaldehyd	0,018	2-Pentanon	0,029
m-Tolylaldehyd	0,012	3-Pentanon	0,029
p-Tolylaldehyd	0,011	3-Hexanon	0,005
Glyoxal	0,022	2-Hexanon	0,051
Methylglyoxal	0,096	Methylethylketon	0,411
		Xylolaldehyd	0,008

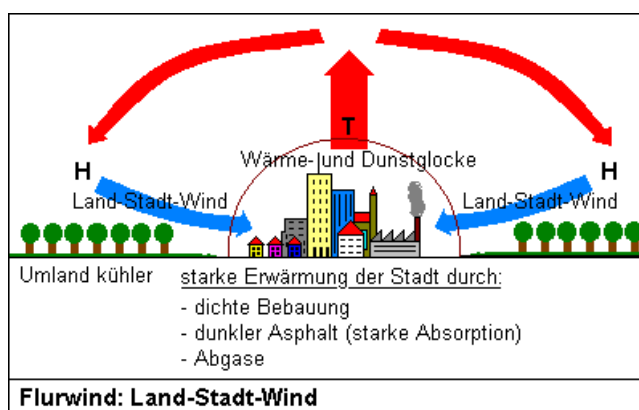
**Tabelle 10-5:** Gemittelte Konzentrationen der Carbonylverbindungen auf der Neunkircher Höhe, Kaiserturm 21.08.03, 11.30-15.30 Uhr.

Carbonylverbindung	Konzentration in ppbV	Carbonylverbindung	Konzentration in ppbV
Acetaldehyd	0,888	Glykolaldehyd	0,075
Propanal	0,109	Hydroxyaceton	0,034
Butanal	0,031	Acrolein	0,031
Pentanal	0,029	Methacrolein	0,063
Hexanal	0,050	Methylvinylketon	0,066
Heptanal	0,056	Crotonaldehyd	0,032
Octanal	0,087	6-MHO	0,028
Nonanal	0,129	Blätteraldehyd	0,039
Benzaldehyd	0,018	Isobutanal	0,051
o-Tolylaldehyd	0,018	2-Pentanon	0,029
m-Tolylaldehyd	0,012	3-Pentanon	0,029
p-Tolylaldehyd	0,011	3-Hexanon	0,005
Glyoxal	0,022	2-Hexanon	0,051
Methylglyoxal	0,096	Methylethylketon	0,411
Biacetyl	0,019	Xylolaldehyd	0,008

**Tabelle 10-6: Gruppeneinteilung zu Abbildung 7-4.**

Gruppenname	Carbonylverbindungen
Acetaldehyd	Acetaldehyd
homologe Aldehyde	Propanal, Butanal, Pentanal, Hexanal, Heptanal, Octanal, Nonanal
aromatische	Benzaldehyd, o-Tolylaldehyd, m-Tolylaldehyd,
Carbonylverbindungen	p-Tolylaldehyd, Xylolaldehyd
Oxidierete Aldehyde und Ketone	Glyoxal, Methylglyoxal, Biacetyl, Glykolaldehyd, Hydroxyaceton
ungesättigte	Crotonaldehyd, 6-MHO, Blätteraldehyd, Acrolein, Methacrolein,
Carbonylverbindungen	Methylvinylketon MVK
Ketone (C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> ), (+Isobutanal)	2-Pentanon, 3-Pentanon, 2-Hexanon, 3-Hexanon, Isobutanal

### 10.5 Daten aus Tagesprofilen an der TU-Lichtwiese

**Abbildung 10-3: Schema Flurwinde (KUTTLER 2005).**

**Tabelle 10-7:** 3-Tagesprofil vom 14.-16.08.2002, TU-Lichtwiese, Darmstadt.

Uhrzeit/Datum	Acetaldehyd	Propanal	Butanal	Pentanal	Hexanal	Heptanal	Octanal	Nonanal
14.8.02 11:32	1,280	0,091	0,008	0,039	0,027	0,043	0,042	0,036
14.8.02 12:30	1,077	0,095	0,009	0,052	0,067	0,058	0,051	0,079
14.8.02 13:22	1,126	0,127	0,024	0,059	0,063	0,054	0,054	0,043
14.8.02 14:34	0,926	0,138	0,032	0,071	0,139	0,066	0,064	0,126
14.8.02 15:34	0,468	0,093	0,029	0,081	0,090	0,064	0,055	0,095
14.8.02 16:27	1,330	0,112	0,045	0,067	0,119	0,082	0,068	0,082
14.8.02 17:30	0,495	0,064	0,025	0,065	0,064	0,054	0,042	0,079
14.8.02 18:30	0,189	0,072	0,029	0,053	0,082	0,061	0,046	0,084
14.8.02 19:27	0,224	0,099	0,023	0,059	0,056	0,046	0,033	0,036
14.8.02 20:31	0,614	0,082	0,016	0,052	0,075	0,052	0,026	0,048
14.8.02 21:31	0,193	0,079	0,015	0,036	0,062	0,049	0,029	0,046
14.8.02 22:26	0,505	0,088	0,027	0,035	0,084	0,051	0,024	0,021
15.8.02 0:02	0,410	0,047	0,005	0,024	0,070	0,033	0,020	0,034
15.8.02 2:02	0,333	0,047	0,009	0,032	0,044	0,048	0,030	0,031
15.8.02 3:56	0,456	0,041	0,010	0,022	0,039	0,044	0,016	0,005
15.8.02 5:30	0,242	0,042	0,004	0,014	0,033	0,033	0,027	0,023
15.8.02 6:30	0,750	0,058	0,016	0,027	0,057	0,041	0,040	0,065
15.8.02 7:25	0,983	0,011	0,005	0,027	0,022	0,034	0,008	0,000
15.8.02 8:30	2,380	0,166	0,049	0,069	0,121	0,088	0,067	0,115
15.8.02 9:30	1,479	0,176	0,047	0,078	0,111	0,087	0,061	0,125
15.8.02 10:25	0,527	0,129	0,032	0,046	0,077	0,049	0,036	0,044
15.8.02 11:30	0,576	0,088	0,036	0,024	0,096	0,063	0,066	0,127
15.8.02 12:30	1,290	0,104	0,037	0,028	0,086	0,060	0,061	0,117
15.8.02 13:25	1,739	0,113	0,046	0,032	0,110	0,068	0,075	0,123
15.8.02 14:30	0,893	0,068	0,031	0,068	0,087	0,075	0,072	0,113
15.8.02 15:30	0,485	0,034	0,033	0,068	0,081	0,064	0,063	0,100
15.8.02 16:25	1,185	0,076	0,064	0,067	0,167	0,116	0,104	0,126
15.8.02 17:30	0,422	0,024	0,035	0,068	0,049	0,067	0,049	0,047
15.8.02 18:30	0,214	0,026	0,038	0,058	0,087	0,083	0,066	0,092
15.8.02 19:25	0,676	0,078	0,020	0,039	0,092	0,076	0,033	0,048
15.8.02 20:30	0,858	0,060	0,020	0,060	0,119	0,077	0,046	0,137
15.8.02 21:30	1,028	0,121	0,039	0,034	0,102	0,077	0,057	0,142
15.8.02 22:25	1,116	0,129	0,066	0,025	0,101	0,066	0,035	0,079
16.8.02 0:13	0,517	0,081	0,029	0,061	0,155	0,106	0,082	0,168
16.8.02 2:13	0,518	0,071	0,027	0,027	0,130	0,081	0,066	0,099
16.8.02 4:01	0,586	0,049	0,029	0,013	0,027	0,043	0,022	0,024
16.8.02 5:30	0,333	0,057	0,028	0,024	0,025	0,055	0,036	0,077
16.8.02 6:30	0,960	0,042	0,014	0,031	0,029	0,054	0,035	0,044
16.8.02 7:25	1,163	0,074	0,046	0,022	0,026	0,065	0,020	0,037
16.8.02 8:30	2,724	0,160	0,064	0,056	0,104	0,117	0,094	0,150
16.8.02 9:30	2,950	0,165	0,070	0,052	0,111	0,121	0,119	0,218
16.8.02 10:25	3,077	0,181	0,075	0,049	0,115	0,105	0,073	0,122
16.8.02 11:30	2,082	0,108	0,025	0,032	0,067	0,106	0,060	0,093
16.8.02 12:30	1,087	0,101	0,040	0,038	0,071	0,090	0,122	0,218
16.8.02 13:25	1,405	0,125	0,064	0,046	0,116	0,135	0,133	0,173
16.8.02 14:30	1,205	0,095	0,052	0,053	0,122	0,100	0,104	0,144
16.8.02 15:30	0,847	0,099	0,079	0,063	0,198	0,199	0,154	0,223
16.8.02 16:30	1,425	0,136	0,108	0,075	0,274	0,232	0,205	0,267

Uhrzeit/Datum	Benzal- dehyd	o-Tolyl- aldehyd	m-Tolyl- aldehyd	p-Tolyl- aldehyd	Glyoxal	Methyl- glyoxal	Biacetyl	Glycol- aldehyd	Hydroxy- acetone
14.8.02 11:32	0,016	0,000	0,000	0,000	0,044	0,114	0,006	0,125	0,080
14.8.02 12:30	0,018	0,000	0,000	0,000	0,059	0,139	0,007	0,178	0,118
14.8.02 13:22	0,026	0,000	0,000	0,000	0,059	0,163	0,010	0,240	0,170
14.8.02 14:34	0,036	0,000	0,000	0,000	0,051	0,197	0,013	0,297	0,325
14.8.02 15:34	0,026	0,000	0,000	0,000	0,052	0,193	0,008	0,351	0,398
14.8.02 16:27	0,031	0,000	0,000	0,000	0,073	0,195	0,011	0,318	0,343
14.8.02 17:30	0,019	0,000	0,000	0,000	0,032	0,204	0,006	0,231	0,277
14.8.02 18:30	0,021	0,000	0,000	0,000	0,029	0,092	0,006	0,238	0,266
14.8.02 19:27	0,024	0,000	0,000	0,000	0,033	0,079	0,010	0,142	0,203
14.8.02 20:31	0,019	0,000	0,000	0,000	0,009	0,104	0,006	0,066	0,101
14.8.02 21:31	0,021	0,000	0,000	0,000	0,007	0,007	0,007	0,041	0,066
14.8.02 22:26	0,016	0,000	0,000	0,000	0,010	0,038	0,004	0,045	0,066
15.8.02 0:02	0,017	0,000	0,000	0,000	0,005	0,039	0,005	0,040	0,096
15.8.02 2:02	0,010	0,000	0,000	0,000	0,004	0,030	0,005	0,029	0,078
15.8.02 3:56	0,009	0,000	0,000	0,000	0,006	0,039	0,004	0,020	0,064
15.8.02 5:30	0,018	0,000	0,000	0,000	0,004	0,013	0,008	0,037	0,045
15.8.02 6:30	0,024	0,000	0,000	0,000	0,006	0,037	0,008	0,040	0,047
15.8.02 7:25	0,018	0,000	0,000	0,000	0,003	0,053	0,003	0,033	0,042
15.8.02 8:30	0,039	0,000	0,000	0,000	0,042	0,159	0,017	0,139	0,133
15.8.02 9:30	0,042	0,000	0,000	0,000	0,037	0,160	0,019	0,167	0,162
15.8.02 10:25	0,040	0,000	0,000	0,000	0,029	0,053	0,016	0,169	0,143
15.8.02 11:30	0,038	0,000	0,000	0,000	0,031	0,058	0,012	0,199	0,121
15.8.02 12:30	0,021	0,000	0,000	0,000	0,029	0,145	0,015	0,216	0,148
15.8.02 13:25	0,039	0,000	0,000	0,000	0,053	0,183	0,017	0,252	0,158
15.8.02 14:30	0,018	0,000	0,000	0,000	0,050	0,194	0,008	0,185	0,311
15.8.02 15:30	0,017	0,000	0,000	0,000	0,045	0,155	0,006	0,194	0,273
15.8.02 16:25	0,029	0,000	0,000	0,000	0,083	0,207	0,010	0,275	0,294
15.8.02 17:30	0,014	0,000	0,000	0,000	0,041	0,169	0,002	0,158	0,266
15.8.02 18:30	0,017	0,000	0,000	0,000	0,033	0,147	0,003	0,193	0,293
15.8.02 19:25	0,032	0,000	0,000	0,000	0,038	0,203	0,009	0,242	0,305
15.8.02 20:30	0,047	0,000	0,000	0,000	0,025	0,168	0,020	0,169	0,466
15.8.02 21:30	0,036	0,000	0,000	0,000	0,016	0,121	0,016	0,060	0,154
15.8.02 22:25	0,034	0,000	0,000	0,000	0,014	0,084	0,010	0,076	0,104
16.8.02 0:13	0,027	0,000	0,000	0,000	0,012	0,060	0,012	0,060	0,127
16.8.02 2:13	0,022	0,000	0,000	0,000	0,008	0,059	0,010	0,031	0,090
16.8.02 4:01	0,015	0,000	0,000	0,000	0,006	0,067	0,009	0,035	0,043
16.8.02 5:30	0,019	0,000	0,000	0,000	0,010	0,022	0,007	0,037	0,067
16.8.02 6:30	0,023	0,000	0,000	0,000	0,012	0,097	0,010	0,038	0,076
16.8.02 7:25	0,026	0,000	0,000	0,000	0,010	0,076	0,012	0,067	0,059
16.8.02 8:30	0,046	0,000	0,000	0,000	0,050	0,234	0,017	0,135	0,107
16.8.02 9:30	0,075	0,000	0,000	0,000	0,056	0,272	0,019	0,198	0,146
16.8.02 10:25	0,066	0,000	0,000	0,000	0,052	0,309	0,018	0,245	0,187
16.8.02 11:30	0,025	0,000	0,000	0,000	0,034	0,245	0,014	0,214	0,122
16.8.02 12:30	0,020	0,000	0,000	0,000	0,026	0,184	0,015	0,232	0,157
16.8.02 13:25	0,027	0,000	0,000	0,000	0,047	0,156	0,015	0,247	0,166
16.8.02 14:30	0,021	0,000	0,000	0,000	0,061	0,206	0,013	0,253	0,403
16.8.02 15:30	0,030	0,000	0,000	0,000	0,080	0,186	0,015	0,286	0,524
16.8.02 16:30	0,030	0,000	0,000	0,000	0,112	0,228	0,016	0,359	0,465

Uhrzeit/Datum	Acrolein	Metha- crolein	Methyl- vinylketon	Croton- aldehyd	Blätter- aldehyd	Iso- butanal	2-Penta- non	3-Penta- non	Methyl- ethylketon
14.8.02 11:32	0,064	0,024	0,022	0,016	0,019	0,011	0,027	0,000	0,136
14.8.02 12:30	0,056	0,024	0,021	0,014	0,026	0,009	0,023	0,005	0,101
14.8.02 13:22	0,069	0,039	0,035	0,021	0,021	0,020	0,029	0,000	0,102
14.8.02 14:34	0,058	0,049	0,070	0,035	0,026	0,049	0,045	0,016	0,129
14.8.02 15:34	0,052	0,040	0,034	0,037	0,028	0,036	0,038	0,000	0,045
14.8.02 16:27	0,073	0,054	0,039	0,039	0,028	0,042	0,041	0,000	0,053
14.8.02 17:30	0,040	0,024	0,025	0,013	0,020	0,015	0,023	0,012	0,081
14.8.02 18:30	0,036	0,023	0,027	0,020	0,021	0,020	0,021	0,015	0,080
14.8.02 19:27	0,060	0,030	0,027	0,024	0,034	0,011	0,018	0,000	0,069
14.8.02 20:31	0,063	0,027	0,040	0,021	0,032	0,012	0,019	0,003	0,109
14.8.02 21:31	0,076	0,026	0,030	0,018	0,028	0,010	0,017	0,002	0,085
14.8.02 22:26	0,062	0,048	0,026	0,027	0,026	0,030	0,028	0,004	0,105
15.8.02 0:02	0,040	0,028	0,019	0,017	0,016	0,019	0,021	0,011	0,114
15.8.02 2:02	0,042	0,028	0,014	0,021	0,018	0,019	0,021	0,003	0,082
15.8.02 3:56	0,039	0,027	0,015	0,015	0,016	0,016	0,016	0,000	0,058
15.8.02 5:30	0,042	0,028	0,020	0,015	0,013	0,025	0,021	0,025	0,170
15.8.02 6:30	0,049	0,033	0,024	0,017	0,014	0,021	0,023	0,028	0,173
15.8.02 7:25	0,059	0,037	0,026	0,021	0,012	0,011	0,017	0,000	0,047
15.8.02 8:30	0,092	0,083	0,057	0,029	0,025	0,040	0,036	0,028	0,159
15.8.02 9:30	0,085	0,076	0,051	0,032	0,025	0,053	0,044	0,028	0,181
15.8.02 10:25	0,068	0,039	0,048	0,020	0,022	0,030	0,035	0,026	0,194
15.8.02 11:30	0,079	0,050	0,066	0,027	0,020	0,032	0,023	0,005	0,081
15.8.02 12:30	0,063	0,047	0,065	0,026	0,020	0,037	0,025	0,008	0,095
15.8.02 13:25	0,081	0,053	0,061	0,029	0,024	0,036	0,029	0,009	0,109
15.8.02 14:30	0,047	0,042	0,017	0,024	0,024	0,012	0,015	0,000	0,010
15.8.02 15:30	0,030	0,017	0,005	0,020	0,022	0,012	0,010	0,000	0,000
15.8.02 16:25	0,056	0,033	0,014	0,032	0,032	0,027	0,020	0,000	0,000
15.8.02 17:30	0,027	0,012	0,001	0,028	0,023	0,016	0,018	0,000	0,000
15.8.02 18:30	0,029	0,022	0,018	0,018	0,024	0,012	0,011	0,000	0,000
15.8.02 19:25	0,049	0,048	0,047	0,026	0,033	0,017	0,018	0,000	0,050
15.8.02 20:30	0,090	0,063	0,082	0,024	0,028	0,039	0,022	0,008	0,130
15.8.02 21:30	0,068	0,049	0,048	0,023	0,040	0,041	0,034	0,008	0,091
15.8.02 22:25	0,080	0,098	0,078	0,025	0,030	0,052	0,036	0,018	0,178
16.8.02 0:13	0,051	0,050	0,022	0,021	0,035	0,038	0,032	0,016	0,118
16.8.02 2:13	0,036	0,044	0,015	0,022	0,019	0,049	0,033	0,010	0,101
16.8.02 4:01	0,041	0,044	0,026	0,015	0,016	0,014	0,016	0,010	0,134
16.8.02 5:30	0,049	0,044	0,024	0,008	0,017	0,020	0,016	0,006	0,124
16.8.02 6:30	0,052	0,048	0,025	0,013	0,017	0,018	0,025	0,000	0,074
16.8.02 7:25	0,079	0,073	0,052	0,019	0,016	0,029	0,026	0,011	0,207
16.8.02 8:30	0,123	0,055	0,054	0,028	0,029	0,047	0,034	0,001	0,119
16.8.02 9:30	0,126	0,076	0,088	0,025	0,030	0,043	0,039	0,022	0,223
16.8.02 10:25	0,129	0,086	0,104	0,028	0,028	0,047	0,039	0,021	0,245
16.8.02 11:30	0,072	0,055	0,074	0,018	0,021	0,038	0,025	0,000	0,166
16.8.02 12:30	0,059	0,048	0,062	0,016	0,020	0,027	0,022	0,003	0,076
16.8.02 13:25	0,068	0,045	0,059	0,022	0,024	0,041	0,029	0,014	0,144
16.8.02 14:30	0,058	0,043	0,044	0,031	0,023	0,066	0,042	0,002	0,024
16.8.02 15:30	0,057	0,033	0,040	0,029	0,052	0,048	0,031	0,005	0,043
16.8.02 16:30	0,076	0,052	0,056	0,034	0,028	0,082	0,049	0,007	0,077



**Tabelle 10-8:** 2-Tagesprofil vom 29.-30.07.2003 (TU-Lichtwiese, Darmstadt) mit MVK/MAcr-Verhältnissen

Uhrzeit/Datum	Acetaldehyd	Propanal	Butanal	Pentanal	Hexanal	Heptanal	Octanal	Nonanal
29.7.03 5:30	0,295	0,038	0,029	0,017	0,044	0,053	0,083	0,111
29.7.03 6:30	0,342	0,039	0,035	0,014	0,033	0,048	0,071	0,106
29.7.03 7:27	0,395	0,045	0,036	0,017	0,034	0,044	0,072	0,069
29.7.03 8:30	1,101	0,120	0,053	0,040	0,059	0,085	0,117	0,217
29.7.03 9:30	1,129	0,140	0,054	0,044	0,059	0,108	0,154	0,302
29.7.03 10:27	1,086	0,131	0,059	0,050	0,064	0,100	0,145	0,263
29.7.03 11:30	2,011	0,161	0,083	0,079	0,076	0,139	0,152	0,291
29.7.03 12:30	2,730	0,120	0,060	0,064	0,044	0,089	0,112	0,184
29.7.03 13:27	2,268	0,159	0,074	0,083	0,064	0,121	0,131	0,201
29.7.03 14:30	1,423	0,161	0,059	0,070	0,076	0,094	0,118	0,240
29.7.03 15:30	0,824	0,138	0,059	0,064	0,071	0,086	0,106	0,210
29.7.03 16:27	1,174	0,148	0,052	0,070	0,104	0,118	0,119	0,221
29.7.03 17:30	0,667	0,126	0,053	0,064	0,067	0,106	0,118	0,216
29.7.03 18:30	0,242	0,081	0,047	0,061	0,066	0,103	0,105	0,169
29.7.03 19:27	0,579	0,092	0,032	0,053	0,067	0,105	0,099	0,187
29.7.03 20:30	0,928	0,115	0,045	0,048	0,074	0,110	0,110	0,281
29.7.03 21:30	1,126	0,132	0,044	0,041	0,087	0,109	0,104	0,251
29.7.03 22:27	1,335	0,166	0,066	0,048	0,110	0,099	0,113	0,256
30.7.03 0:02	1,331	0,156	0,055	0,041	0,097	0,095	0,095	0,249
30.7.03 2:02	1,110	0,131	0,054	0,034	0,091	0,095	0,088	0,200
30.7.03 3:56	0,970	0,132	0,053	0,029	0,082	0,081	0,082	0,177
30.7.03 5:30	1,072	0,134	0,059	0,039	0,089	0,103	0,113	0,255
30.7.03 6:30	1,101	0,123	0,064	0,031	0,080	0,113	0,102	0,214
30.7.03 7:27	1,360	0,156	0,078	0,042	0,090	0,123	0,116	0,232
30.7.03 8:30	2,435	0,252	0,083	0,068	0,149	0,152	0,130	0,326
30.7.03 9:30	3,244	0,276	0,094	0,082	0,146	0,154	0,132	0,299
30.7.03 10:27	2,112	0,199	0,049	0,053	0,087	0,107	0,087	0,180
30.7.03 11:34	1,653	0,179	0,053	0,051	0,079	0,099	0,114	0,227
30.7.03 12:34	1,081	0,139	0,051	0,046	0,048	0,065	0,092	0,159
30.7.03 13:31	1,390	0,175	0,063	0,052	0,054	0,085	0,104	0,162
30.7.03 14:33	1,326	0,185	0,060	0,052	0,053	0,068	0,116	0,180

Uhrzeit/Datum	Benzaldehyd	o-Tolylaldehyd	m-Tolylaldehyd	p-Tolylaldehyd	Glyoxal	Methylglyoxal	Biacetyl	Glykolaldehyd	Hydroxyaceton
29.7.03 5:30	0,021	0,020	0,013	0,013	0,024	0,031	0,017	0,032	0,060
29.7.03 6:30	0,031	0,019	0,013	0,015	0,020	0,029	0,017	0,041	0,065
29.7.03 7:27	0,026	0,020	0,013	0,014	0,020	0,038	0,019	0,049	0,068
29.7.03 8:30	0,028	0,021	0,016	0,015	0,031	0,084	0,025	0,069	0,073
29.7.03 9:30	0,026	0,020	0,017	0,015	0,037	0,103	0,024	0,129	0,083
29.7.03 10:27	0,028	0,023	0,014	0,017	0,044	0,113	0,027	0,232	0,089
29.7.03 11:30	0,035	0,020	0,020	0,016	0,114	0,166	0,036	0,385	0,093
29.7.03 12:30	0,030	0,018	0,019	0,014	0,104	0,159	0,036	0,379	0,098
29.7.03 13:27	0,034	0,022	0,023	0,020	0,111	0,162	0,037	0,456	0,107
29.7.03 14:30	0,028	0,018	0,020	0,015	0,067	0,155	0,028	0,431	0,113
29.7.03 15:30	0,023	0,018	0,017	0,015	0,071	0,129	0,021	0,372	0,154
29.7.03 16:27	0,031	0,021	0,024	0,019	0,064	0,145	0,026	0,402	0,112
29.7.03 17:30	0,024	0,018	0,019	0,015	0,068	0,145	0,023	0,469	0,195
29.7.03 18:30	0,015	0,017	0,013	0,013	0,072	0,110	0,019	0,356	0,207
29.7.03 19:27	0,024	0,020	0,020	0,017	0,061	0,129	0,025	0,376	0,138
29.7.03 20:30	0,027	0,019	0,019	0,017	0,044	0,144	0,029	0,341	0,099
29.7.03 21:30	0,031	0,020	0,020	0,019	0,038	0,136	0,031	0,232	0,092
29.7.03 22:27	0,041	0,022	0,024	0,020	0,035	0,124	0,037	0,128	0,092
30.7.03 0:02	0,032	0,015	0,020	0,013	0,023	0,083	0,026	0,108	0,055

Uhrzeit/Datum	Benz- aldehyd	o-Tolyl- aldehyd	m-Tolyl- aldehyd	p-Tolyl- aldehyd	Glyoxal	Methyl- glyoxal	Biacetyl	Glycol- aldehyd	Hydroxy- acetone
30.7.03 2:02	0,033	0,017	0,019	0,018	0,022	0,073	0,027	0,053	0,062
30.7.03 3:56	0,032	0,017	0,014	0,015	0,020	0,067	0,030	0,048	0,057
30.7.03 5:30	0,048	0,023	0,024	0,016	0,036	0,068	0,036	0,043	0,074
30.7.03 6:30	0,040	0,022	0,018	0,018	0,032	0,058	0,035	0,046	0,080
30.7.03 7:27	0,045	0,025	0,021	0,020	0,039	0,083	0,042	0,046	0,085
30.7.03 8:30	0,052	0,025	0,033	0,026	0,045	0,198	0,049	0,201	0,090
30.7.03 9:30	0,050	0,022	0,030	0,021	0,056	0,227	0,044	0,292	0,098
30.7.03 10:27	0,035	0,021	0,028	0,018	0,053	0,213	0,039	0,235	0,090
30.7.03 11:34	0,033	0,019	0,022	0,016	0,055	0,187	0,036	0,280	0,115
30.7.03 12:34	0,019	0,019	0,017	0,014	0,050	0,177	0,031	0,330	0,105
30.7.03 13:31	0,024	0,020	0,018	0,017	0,051	0,191	0,030	0,367	0,107
30.7.03 14:33	0,024	0,018	0,017	0,015	0,051	0,195	0,026	0,369	0,099

Uhrzeit/Datum	Acrolein	Meth- acrolein	Methyl- vinylketon	Croton- aldehyd	Blätter- aldehyd	Iso- butanal	2-Penta- non	3-Pentan- on	3-Hexan- on
29.7.03 5:30	0,025	0,034	0,025	0,022	0,013	0,021	0,000	0,005	0,000
29.7.03 6:30	0,022	0,029	0,025	0,023	0,013	0,020	0,000	0,013	0,000
29.7.03 7:27	0,029	0,038	0,037	0,027	0,014	0,025	0,000	0,005	0,002
29.7.03 8:30	0,066	0,057	0,070	0,029	0,017	0,029	0,003	0,012	0,008
29.7.03 9:30	0,051	0,111	0,131	0,035	0,016	0,057	0,023	0,023	0,010
29.7.03 10:27	0,042	0,136	0,161	0,033	0,017	0,042	0,016	0,024	0,022
29.7.03 11:30	0,061	0,165	0,196	0,035	0,025	0,061	0,032	0,039	0,052
29.7.03 12:30	0,059	0,116	0,153	0,030	0,022	0,041	0,009	0,016	0,034
29.7.03 13:27	0,071	0,113	0,139	0,037	0,022	0,057	0,028	0,025	0,028
29.7.03 14:30	0,066	0,107	0,123	0,034	0,019	0,036	0,023	0,016	0,020
29.7.03 15:30	0,036	0,056	0,065	0,034	0,020	0,031	0,011	0,002	0,016
29.7.03 16:27	0,052	0,087	0,097	0,038	0,026	0,041	0,024	0,006	0,026
29.7.03 17:30	0,036	0,080	0,094	0,035	0,023	0,028	0,018	0,005	0,021
29.7.03 18:30	0,012	0,044	0,053	0,032	0,019	0,019	0,002	0,000	0,006
29.7.03 19:27	0,026	0,074	0,092	0,034	0,030	0,025	0,007	0,000	0,011
29.7.03 20:30	0,051	0,126	0,157	0,034	0,033	0,030	0,022	0,017	0,013
29.7.03 21:30	0,057	0,112	0,146	0,033	0,033	0,034	0,029	0,031	0,015
29.7.03 22:27	0,069	0,134	0,150	0,037	0,036	0,044	0,032	0,037	0,012
30.7.03 0:02	0,068	0,117	0,101	0,029	0,028	0,040	0,032	0,023	0,007
30.7.03 2:02	0,055	0,079	0,071	0,026	0,025	0,039	0,032	0,027	0,006
30.7.03 3:56	0,048	0,073	0,066	0,026	0,024	0,040	0,024	0,026	0,008
30.7.03 5:30	0,053	0,064	0,054	0,030	0,025	0,045	0,016	0,042	0,020
30.7.03 6:30	0,058	0,069	0,056	0,031	0,025	0,047	0,012	0,040	0,019
30.7.03 7:27	0,070	0,072	0,077	0,033	0,030	0,054	0,020	0,056	0,036
30.7.03 8:30	0,110	0,095	0,107	0,046	0,031	0,077	0,052	0,040	0,039
30.7.03 9:30	0,118	0,112	0,118	0,049	0,032	0,078	0,060	0,029	0,046
30.7.03 10:27	0,086	0,070	0,093	0,041	0,027	0,056	0,029	0,007	0,024
30.7.03 11:34	0,062	0,088	0,115	0,040	0,024	0,057	0,040	0,035	0,021
30.7.03 12:34	0,033	0,070	0,089	0,031	0,019	0,040	0,032	0,030	0,019
30.7.03 13:31	0,036	0,092	0,105	0,037	0,022	0,047	0,041	0,031	0,024
30.7.03 14:33	0,042	0,079	0,097	0,035	0,019	0,056	0,040	0,024	0,021

Uhrzeit/Datum	2-Hexanon	Methyl- ethylketon	Xylolaldehyd	MVK/MAcr	MVK/MAcr korr
29.7.03 5:30	0,014	0,087	0,000	0,742	
29.7.03 6:30	0,016	0,077	0,000	0,836	
29.7.03 7:27	0,021	0,065	0,000	0,973	
29.7.03 8:30	0,034	0,116	0,000	1,230	
29.7.03 9:30	0,064	0,142	0,000	1,184	1,455
29.7.03 10:27	0,095	0,160	0,015	1,185	1,340
29.7.03 11:30	0,108	0,166	0,017	1,188	1,297
29.7.03 12:30	0,118	0,149	0,013	1,322	1,511
29.7.03 13:27	0,135	0,176	0,017	1,232	1,362
29.7.03 14:30	0,134	0,128	0,010	1,156	1,292
29.7.03 15:30	0,130	0,000	0,012	1,159	1,471
29.7.03 16:27	0,157	0,080	0,000	1,122	1,300
29.7.03 17:30	0,151	0,047	0,000	1,176	1,376
29.7.03 18:30	0,118	0,000	0,000	1,214	1,351
29.7.03 19:27	0,126	0,000	0,000	1,241	1,393
29.7.03 20:30	0,132	0,135	0,000	1,246	1,364
29.7.03 21:30	0,103	0,159	0,000	1,302	1,433
29.7.03 22:27	0,053	0,198	0,000	1,115	1,223
30.7.03 0:02	0,031	0,233	0,000	0,868	0,877
30.7.03 2:02	0,029	0,223	0,000	0,895	0,907
30.7.03 3:56	0,023	0,216	0,000	0,902	0,915
30.7.03 5:30	0,027	0,279	0,000	0,832	0,821
30.7.03 6:30	0,027	0,369	0,000	0,811	0,791
30.7.03 7:27	0,041	0,452	0,000	1,059	1,260
30.7.03 8:30	0,106	0,632	0,000	1,126	1,377
30.7.03 9:30	0,138	0,967	0,000	1,051	1,187
30.7.03 10:27	0,095	0,711	0,000	1,324	1,971
30.7.03 11:34	0,097	0,432	0,000	1,303	1,597
30.7.03 12:34	0,101	0,363	0,000	1,282	1,401
30.7.03 13:31	0,135	0,392	0,000	1,139	1,171
30.7.03 14:33	0,129	0,329	0,000	1,230	1,287

**Tabelle 10-9:** Tagesprofil vom 16.01.2001 (TU-Lichtwiese, Darmstadt).

Uhrzeit/Datum	Acetaldehyd	Propanal	Butanal	Pentanal	Hexanal	Heptanal	Octanal	Nonanal
16.1.01 8:45	0,967	0,160	0,053	0,019	0,029	0,023	0,020	0,063
16.1.01 9:45	1,172	0,160	0,053	0,030	0,038	0,049	0,030	0,069
16.1.01 10:45	1,313	0,181	0,059	0,037	0,051	0,060	0,048	0,155
16.1.01 11:45	1,257	0,163	0,043	0,031	0,034	0,038	0,020	0,063
16.1.01 12:45	1,458	0,225	0,089	0,035	0,041	0,033	0,024	0,052
16.1.01 13:45	1,356	0,219	0,069	0,038	0,042	0,037	0,027	0,084
16.1.01 14:45	1,404	0,229	0,061	0,034	0,036	0,027	0,020	0,057
16.1.01 15:45	1,357	0,247	0,094	0,041	0,044	0,032	0,026	0,046
16.1.01 16:45	1,361	0,254	0,080	0,034	0,042	0,045	0,015	0,040
16.1.01 17:45	1,197	0,228	0,078	0,033	0,038	0,035	0,014	0,027

Uhrzeit/Datum	Benz- aldehyd	o-Tolyl- aldehyd	m-Tolyl- aldehyd	p-Tolyl- aldehyd	Glyox- al	Methyl- glyoxal	Biacetyl	Glycol- aldehyd	Hydroxy- acetone
16.1.01 8:45	0,004	0,000	0,001	0,000	0,000	0,025	0,000	0,019	0,000
16.1.01 9:45	0,013	0,000	0,003	0,000	0,017	0,056	0,000	0,060	0,004
16.1.01 10:45	0,005	0,000	0,002	0,000	0,031	0,071	0,000	0,095	0,004
16.1.01 11:45	0,015	0,000	0,000	0,000	0,038	0,072	0,002	0,083	0,011
16.1.01 12:45	0,029	0,000	0,000	0,000	0,048	0,076	0,000	0,097	0,013
16.1.01 13:45	0,034	0,000	0,003	0,000	0,057	0,090	0,005	0,108	0,014
16.1.01 14:45	0,027	0,000	0,000	0,000	0,061	0,090	0,002	0,101	0,013
16.1.01 15:45	0,024	0,000	0,000	0,000	0,052	0,073	0,000	0,121	0,013
16.1.01 16:45	0,039	0,000	0,000	0,000	0,041	0,081	0,003	0,098	0,018
16.1.01 17:45	0,033	0,000	0,000	0,000	0,032	0,066	0,000	0,074	0,017

Uhrzeit/Datum	Acrolein	Meth- acrolein	Methyl- vinylketon	Iso- butanal	MVK/ MAcr	Megly/ Gly	Hact/ Gald	Hact/ Megly	Gald/ Megly
16.1.01 8:45	0,104	0,012	0,000						0,758
16.1.01 9:45	0,130	0,012	0,009	0,065	0,747	3,278	0,070	0,075	1,066
16.1.01 10:45	0,146	0,010	0,008	0,045	0,802	2,270	0,047	0,063	1,349
16.1.01 11:45	0,135	0,016	0,011	0,088	0,678	1,902	0,130	0,150	1,154
16.1.01 12:45	0,128	0,015	0,000	0,051	0,002	1,597	0,133	0,169	1,275
16.1.01 13:45	0,178	0,037	0,005	0,000	0,128	1,563	0,132	0,158	1,202
16.1.01 14:45	0,188	0,031	0,004	0,000	0,138	1,489	0,126	0,141	1,121
16.1.01 15:45	0,186	0,035	0,004	0,000	0,120	1,393	0,109	0,180	1,659
16.1.01 16:45	0,222	0,038	0,005	0,000	0,124	1,970	0,185	0,222	1,201
16.1.01 17:45	0,204	0,033	0,003	0,000	0,090	2,090	0,224	0,251	1,119

**Tabelle 10-10:** Korrelationskoeffizienten der Carbonylverbindungen des 3-Tagesprofils vom 14.-16.08.2002 an der Lichtwiese, Darmstadt.

	Acetal- dehyd	Propa- nal	Butanal	Pentanal	Hexanal	Hepta- nal	Octanal	Nonanal	Benz- aldehyd	Glyoxal	Methyl- glyoxal	Biacetyl	Glykol- aldehyd	Hy- droxy- acetone	Ac- rolein	Meth- acrolein	Methyl- vinyl- keton	Croton- aldehyd	Blätter- aldehyd	Iso- butanal	2-Penta- non
Acetal- dehyd																					
Propanal	0,738																				
Butanal	0,572	0,619																			
Pentanal	0,164	0,341	0,389																		
Hexanal	0,302	0,491	0,757	0,547																	
Heptanal	0,447	0,454	0,849	0,449	0,848																
Octanal	0,430	0,462	0,811	0,466	0,814	0,923															
Nonanal	0,476	0,494	0,756	0,423	0,783	0,840	0,918														
Benz- aldehyd	0,733	0,738	0,560	0,242	0,419	0,388	0,354	0,501													
Glyoxal	0,438	0,477	0,681	0,694	0,696	0,716	0,766	0,602	0,348												
Methyl- glyoxal	0,681	0,517	0,588	0,581	0,481	0,580	0,600	0,576	0,544	0,755											
Biacetyl	0,684	0,773	0,604	0,201	0,527	0,536	0,544	0,664	0,777	0,387	0,512										
Glykol- aldehyd	0,328	0,441	0,568	0,667	0,593	0,567	0,651	0,569	0,344	0,871	0,783	0,389									
Hydroxy- acetone	0,007	0,116	0,465	0,723	0,653	0,582	0,566	0,517	0,178	0,721	0,595	0,232	0,776								
Acrolein	0,837	0,789	0,522	0,106	0,284	0,344	0,294	0,402	0,853	0,286	0,442	0,738	0,213	-0,032							
Meth- acrolein	0,672	0,675	0,518	-0,016	0,293	0,286	0,186	0,344	0,706	0,086	0,306	0,695	0,088	-0,050	0,745						
Methylvi- nylketon	0,691	0,724	0,521	0,017	0,343	0,362	0,330	0,492	0,787	0,235	0,499	0,786	0,373	0,133	0,806	0,782					
Croton- aldehyd	0,348	0,517	0,577	0,578	0,672	0,465	0,452	0,425	0,435	0,625	0,505	0,410	0,631	0,580	0,364	0,362	0,355				
Blätter- aldehyd	0,171	0,432	0,488	0,503	0,628	0,568	0,454	0,479	0,392	0,469	0,368	0,369	0,382	0,537	0,288	0,175	0,253	0,495			
Iso- butanal	0,501	0,650	0,751	0,260	0,765	0,702	0,663	0,685	0,532	0,474	0,445	0,706	0,430	0,400	0,499	0,616	0,599	0,646	0,348		
2-Penta- non	0,538	0,781	0,586	0,349	0,610	0,496	0,491	0,496	0,575	0,467	0,412	0,634	0,416	0,268	0,552	0,591	0,547	0,643	0,326	0,862	
CO	0,737	0,622	0,308	0,008	0,034	0,231	0,250	0,318	0,607	0,136	0,416	0,494	0,141	-0,221	0,708	0,518	0,595	0,114	0,017	0,314	0,414

**Tabelle 10-11:** Korrelationskoeffizienten der Carbonylverbindungen des 2-Tagesprofils vom 29.-30.07.2003 an der Lichtwiese, Darmstadt.

	Acet- aldehyd	Pro- panal	Butanal	Pen- tanal	Hexa- nal	Hepta- nal	Octanal	Nona- nal	Benz- aldehyd	Glyoxal	Methyl- glyoxal	Bi- acetyl	Glykol- aldehyd	Hy- droxy- aceton	Acro- lein	Meth- acrolein	Methyl- vinyl- keton	Croton- aldehyd	Blätter- aldehyd	Iso- butanal	2- Penta- non	Methyl- ethyl- keton
Acetal- dehyd																						
Propanal	0,811																					
Butanal	0,775	0,805																				
Pentanal	0,648	0,649	0,640																			
Hexanal	0,536	0,752	0,629	0,421																		
Heptanal	0,629	0,698	0,728	0,699	0,782																	
Octanal	0,484	0,522	0,650	0,682	0,321	0,686																
Nonanal	0,507	0,665	0,647	0,536	0,706	0,826	0,784															
Benz- aldehyd	0,602	0,590	0,674	0,159	0,750	0,614	0,259	0,544														
Glyoxal	0,475	0,248	0,392	0,834	-0,039	0,408	0,518	0,194	-0,097													
Methyl- glyoxal	0,691	0,778	0,495	0,786	0,366	0,503	0,455	0,400	0,122	0,581												
Biacetyl	0,819	0,794	0,774	0,458	0,688	0,713	0,399	0,586	0,806	0,243	0,555											
Glykol- aldehyd	0,275	0,277	0,177	0,804	-0,049	0,281	0,412	0,140	-0,320	0,817	0,737	0,068										
Hydroxy- aceton	-0,121	0,017	-0,007	0,547	-0,064	0,202	0,238	0,009	-0,377	0,560	0,402	-0,133	0,747									
Acrolein	0,848	0,831	0,739	0,452	0,792	0,704	0,405	0,651	0,800	0,103	0,486	0,838	-0,036	-0,276								
Meth- acrolein	0,569	0,511	0,545	0,564	0,363	0,580	0,694	0,725	0,278	0,435	0,480	0,482	0,359	-0,054	0,464							
Methyl- vinylketon	0,563	0,474	0,461	0,623	0,240	0,536	0,705	0,655	0,148	0,553	0,595	0,453	0,514	0,097	0,395	0,958						
Croton- aldehyd	0,678	0,855	0,632	0,746	0,671	0,751	0,573	0,604	0,439	0,389	0,840	0,670	0,515	0,372	0,675	0,449	0,494					
Blätter- aldehyd	0,419	0,549	0,405	0,336	0,754	0,670	0,168	0,585	0,581	0,056	0,386	0,664	0,093	0,024	0,576	0,495	0,438	0,551				
Isobutanal	0,832	0,882	0,831	0,506	0,625	0,679	0,582	0,613	0,690	0,243	0,613	0,836	0,100	-0,178	0,804	0,498	0,450	0,743	0,403			
2-Pentanon	0,703	0,925	0,695	0,550	0,687	0,612	0,439	0,621	0,474	0,176	0,752	0,711	0,268	-0,048	0,694	0,579	0,528	0,756	0,589	0,818		
Methyl- ethylketon	0,713	0,786	0,606	0,217	0,599	0,455	0,140	0,328	0,662	-0,085	0,528	0,769	-0,097	-0,250	0,770	0,160	0,112	0,633	0,403	0,802	0,712	
CO	0,229	0,056	0,129	-0,008	0,166	0,176	0,314	0,280	0,331	-0,086	-0,112	0,114	-0,251	-0,261	0,417	0,136	0,126	0,147	-0,093	0,185	0,065	0,011

### 10.6 Daten aus Tagesprofilen vom Kleinen Feldberg und Zittau

**Tabelle 10-12:** Messdaten vom 10.+12.10.2000 auf dem Kleinen Feldberg.

Uhrzeit/Datum	Acetaldehyd	Propanal	Butanal	Pentanal	Hexanal	Heptanal	Octanal	Nonanal
12.10.00 15:20	0,332	0,103	0,093	0,037	0,062	0,108	0,036	0,053
10.10.00 12:30	0,058	0,074	0,052	0,020	0,032	0,050	0,021	0,014
10.10.00 13:30	0,023	0,027	0,040	0,021	0,032	0,082	0,024	0,016
10.10.00 14:30	0,129	0,079	0,065	0,035	0,051	0,101	0,034	0,058
10.10.00 15:30	0,000	0,038	0,054	0,025	0,046	0,095	0,022	0,015
10.10.00 16:30	0,006	0,053	0,077	0,037	0,074	0,123	0,113	0,248
10.10.00 17:30	0,039	0,056	0,079	0,027	0,044	0,065	0,030	0,025

Uhrzeit/Datum	Benz- aldehyd	Methyl- glyoxal	Acrolein	Meth- acrolein	Methyl- vinylketon
12.10.00 15:20	0,024	0,052	0,089	0,028	0,009
10.10.00 12:30	0,000	0,024	0,028	0,019	0,005
10.10.00 13:30	0,004	0,026	0,008	0,009	0,005
10.10.00 14:30	0,010	0,039	0,025	0,035	0,013
10.10.00 15:30	0,007	0,028	0,009	0,023	0,008
10.10.00 16:30	0,014	0,039	0,006	0,015	0,010
10.10.00 17:30	0,012	0,026	0,015	0,026	0,006

**Tabelle 10-13:** Messdaten vom 29.-30.5.+28.5.2002 in Zittau.

Uhrzeit/Datum	Acetaldehyd	Propanal	Butanal	Pentanal	Hexanal	Heptanal	Octanal	Nonanal
29.5.02 9:45	0,583	0,061	0,023	0,029	0,070	0,050	0,037	0,057
29.5.02 10:45	0,532	0,043	0,017	0,031	0,072	0,043	0,041	0,076
29.5.02 11:42	0,565	0,056	0,025	0,044	0,125	0,070	0,082	0,174
29.5.02 12:45	0,669	0,063	0,018	0,030	0,053	0,034	0,037	0,073
29.5.02 13:45	0,495	0,055	0,020	0,036	0,113	0,055	0,058	0,115
29.5.02 14:42	0,616	0,058	0,026	0,035	0,092	0,052	0,043	0,072
29.5.02 15:45	0,338	0,059	0,027	0,040	0,127	0,052	0,058	0,093
29.5.02 16:45	0,342	0,049	0,020	0,038	0,156	0,059	0,049	0,120
29.5.02 17:42	0,365	0,064	0,019	0,033	0,103	0,046	0,036	0,060
29.5.02 18:45	0,150	0,061	0,026	0,036	0,107	0,064	0,074	0,138
29.5.02 19:45	0,163	0,059	0,018	0,033	0,075	0,045	0,037	0,087
29.5.02 20:42	0,340	0,066	0,034	0,034	0,094	0,046	0,040	0,061
29.5.02 22:15	0,079	0,074	0,020	0,031	0,090	0,056	0,180	0,132
30.5.02 0:15	0,078	0,064	0,016	0,028	0,089	0,043	0,031	0,086
30.5.02 2:12	0,146	0,052	0,017	0,020	0,084	0,033	0,023	0,039
30.5.02 3:45	0,311	0,064	0,018	0,016	0,059	0,041	0,033	0,059
30.5.02 4:45	0,449	0,090	0,034	0,025	0,099	0,052	0,046	0,086
30.5.02 5:42	0,231	0,107	0,049	0,030	0,108	0,054	0,039	0,064
30.5.02 6:45	0,547	0,083	0,030	0,028	0,066	0,050	0,052	0,114
30.5.02 7:45	0,679	0,097	0,035	0,039	0,210	0,073	0,088	0,222
30.5.02 8:42	0,671	0,135	0,051	0,045	0,152	0,091	0,081	0,197
30.5.02 9:45	0,465	0,081	0,037	0,047	0,159	0,073	0,084	0,251
30.5.02 10:45	0,462	0,083	0,038	0,048	0,174	0,082	0,102	0,292
30.5.02 11:42	0,567	0,089	0,042	0,051	0,185	0,087	0,080	0,180
30.5.02 12:45	0,514	0,094	0,041	0,050	0,134	0,071	0,076	0,221
30.5.02 13:45	0,565	0,093	0,034	0,051	0,154	0,080	0,080	0,210
30.5.02 14:42	0,600	0,100	0,045	0,062	0,184	0,093	0,081	0,192
30.5.02 15:45	0,422	0,067	0,025	0,041	0,168	0,070	0,061	0,140
30.5.02 16:45	0,466	0,069	0,029	0,041	0,166	0,066	0,058	0,132
30.5.02 17:42	0,505	0,091	0,027	0,039	0,135	0,066	0,043	0,086

Uhrzeit/Datum	Acetaldehyd	Propanal	Butanal	Pentanal	Hexanal	Heptanal	Octanal	Nonanal
30.5.02 18:45	0,389	0,116	0,023	0,037	0,078	0,056	0,032	0,074
30.5.02 19:45	0,573	0,175	0,031	0,042	0,149	0,082	0,069	0,125
30.5.02 20:45	0,666	0,142	0,042	0,044	0,223	0,086	0,049	0,098
28.5.02 10:30	0,580	0,049	0,000	0,016	0,021	0,078	0,010	0,096
28.5.02 11:31	0,549	0,071	0,011	0,023	0,043	0,088	0,017	0,098
28.5.02 12:32	0,528	0,056	0,012	0,023	0,037	0,075	0,019	0,130
28.5.02 14:30	0,669	0,065	0,013	0,026	0,048	0,087	0,025	0,147
28.5.02 15:30	0,559	0,060	0,019	0,033	0,059	0,093	0,030	0,153
28.5.02 16:30	0,626	0,060	0,016	0,030	0,053	0,091	0,035	0,195

Uhrzeit/Datum	Benz- aldehyd	o-Tolyl- aldehyd	m-Tolyl- aldehyd	p-Tolyl- aldehyd	Glyoxal	Methyl- glyoxal	Biacetyl	Glycol- aldehyd	Hydroxy- acetone
29.5.02 9:45	0,039	0,000	0,000	0,000	0,007	0,027	0,010	0,072	0,075
29.5.02 10:45	0,032	0,000	0,000	0,000	0,010	0,026	0,009	0,090	0,064
29.5.02 11:42	0,033	0,000	0,000	0,000	0,024	0,035	0,010	0,128	0,074
29.5.02 12:45	0,025	0,000	0,000	0,000	0,001	0,026	0,006	0,122	0,100
29.5.02 13:45	0,029	0,000	0,000	0,000	0,003	0,036	0,010	0,144	0,134
29.5.02 14:42	0,031	0,000	0,000	0,000	0,005	0,037	0,012	0,146	0,107
29.5.02 15:45	0,030	0,000	0,000	0,000	0,014	0,049	0,008	0,130	0,204
29.5.02 16:45	0,029	0,000	0,000	0,000	0,020	0,033	0,007	0,108	0,151
29.5.02 17:42	0,027	0,000	0,000	0,000	0,004	0,020	0,007	0,114	0,095
29.5.02 18:45	0,031	0,000	0,000	0,000	0,029	0,042	0,007	0,122	0,120
29.5.02 19:45	0,029	0,000	0,000	0,000	0,007	0,040	0,007	0,088	0,109
29.5.02 20:42	0,033	0,000	0,000	0,000	0,016	0,042	0,011	0,091	0,088
29.5.02 22:15	0,026	0,000	0,000	0,000	0,015	0,048	0,006	0,081	0,126
30.5.02 0:15	0,024	0,000	0,000	0,000	0,007	0,042	0,005	0,063	0,107
30.5.02 2:12	0,020	0,000	0,000	0,000	0,009	0,027	0,005	0,041	0,065
30.5.02 3:45	0,023	0,000	0,000	0,000	0,003	0,027	0,008	0,036	0,051
30.5.02 4:45	0,030	0,000	0,000	0,000	0,005	0,031	0,013	0,029	0,046
30.5.02 5:42	0,038	0,000	0,000	0,000	0,006	0,034	0,015	0,037	0,044
30.5.02 6:45	0,034	0,000	0,000	0,000	0,019	0,039	0,011	0,066	0,055
30.5.02 7:45	0,044	0,000	0,000	0,000	0,023	0,052	0,016	0,109	0,084
30.5.02 8:42	0,046	0,000	0,000	0,000	0,020	0,061	0,015	0,129	0,095
30.5.02 9:45	0,039	0,000	0,000	0,000	0,018	0,060	0,013	0,117	0,097
30.5.02 10:45	0,037	0,000	0,000	0,000	0,021	0,052	0,011	0,119	0,086
30.5.02 11:42	0,035	0,000	0,000	0,000	0,029	0,057	0,013	0,163	0,094
30.5.02 12:45	0,032	0,000	0,000	0,000	0,025	0,061	0,013	0,168	0,109
30.5.02 13:45	0,033	0,000	0,000	0,000	0,022	0,059	0,011	0,149	0,108
30.5.02 14:42	0,039	0,000	0,000	0,000	0,031	0,069	0,012	0,202	0,123
30.5.02 15:45	0,026	0,000	0,000	0,000	0,031	0,047	0,008	0,154	0,124
30.5.02 16:45	0,026	0,000	0,000	0,000	0,025	0,045	0,009	0,163	0,127
30.5.02 17:42	0,027	0,000	0,000	0,000	0,025	0,043	0,011	0,146	0,119
30.5.02 18:45	0,031	0,000	0,000	0,000	0,028	0,057	0,012	0,139	0,115
30.5.02 19:45	0,033	0,000	0,000	0,000	0,025	0,058	0,017	0,135	0,118
30.5.02 20:45	0,036	0,000	0,000	0,000	0,029	0,070	0,018	0,134	0,124
28.5.02 10:30	0,029	0,000	0,000	0,000	0,000	0,009	0,005	0,050	0,062
28.5.02 11:31	0,030	0,000	0,000	0,000	0,006	0,027	0,006	0,085	0,076
28.5.02 12:32	0,032	0,000	0,000	0,000	0,000	0,024	0,007	0,061	0,057
28.5.02 14:30	0,034	0,000	0,000	0,000	0,001	0,028	0,007	0,074	0,090
28.5.02 15:30	0,035	0,000	0,000	0,000	0,008	0,041	0,013	0,071	0,091
28.5.02 16:30	0,037	0,000	0,000	0,000	0,006	0,044	0,011	0,070	0,071



Uhrzeit/Datum	Acrolein	Meth- acrolein	Methyl- vinylketon	Croton- aldehyd	Blätter- aldehyd	Iso- butanal	2-Penta- non	3-Penta - non	3-Hexa- non
29.5.02 9:45	0,061	0,021	0,011	0,013	0,016	0,012	0,023	0,008	0,013
29.5.02 10:45	0,044	0,010	0,004	0,018	0,015	0,030	0,036	0,009	0,002
29.5.02 11:42	0,039	0,006	0,004	0,025	0,017	0,037	0,040	0,008	0,002
29.5.02 12:45	0,039	0,009	0,006	0,012	0,016	0,017	0,031	0,010	0,000
29.5.02 13:45	0,035	0,007	0,007	0,015	0,018	0,016	0,031	0,016	0,000
29.5.02 14:42	0,036	0,008	0,007	0,020	0,019	0,025	0,040	0,012	0,000
29.5.02 15:45	0,030	0,011	0,005	0,029	0,019	0,030	0,040	0,012	0,000
29.5.02 16:45	0,026	0,004	0,005	0,020	0,017	0,019	0,031	0,007	0,000
29.5.02 17:42	0,033	0,007	0,008	0,018	0,017	0,020	0,035	0,009	0,000
29.5.02 18:45	0,026	0,005	0,005	0,021	0,021	0,014	0,028	0,007	0,013
29.5.02 19:45	0,025	0,005	0,007	0,019	0,020	0,013	0,025	0,005	0,001
29.5.02 20:42	0,041	0,011	0,011	0,017	0,020	0,016	0,038	0,016	0,012
29.5.02 22:15	0,018	0,001	0,002	0,017	0,016	0,017	0,023	0,004	0,003
30.5.02 0:15	0,010	0,000	0,000	0,009	0,016	0,012	0,020	0,004	0,000
30.5.02 2:12	0,011	0,000	0,001	0,009	0,011	0,014	0,020	0,007	0,000
30.5.02 3:45	0,025	0,002	0,003	0,019	0,016	0,033	0,034	0,004	0,001
30.5.02 4:45	0,034	0,011	0,008	0,023	0,017	0,042	0,037	0,008	0,009
30.5.02 5:42	0,040	0,022	0,012	0,019	0,018	0,032	0,034	0,013	0,021
30.5.02 6:45	0,046	0,009	0,009	0,013	0,016	0,014	0,027	0,011	0,015
30.5.02 7:45	0,051	0,012	0,015	0,019	0,018	0,030	0,043	0,016	0,019
30.5.02 8:42	0,056	0,016	0,013	0,026	0,019	0,042	0,044	0,026	0,022
30.5.02 9:45	0,036	0,006	0,002	0,025	0,018	0,029	0,038	0,018	0,001
30.5.02 10:45	0,034	0,004	0,001	0,026	0,018	0,030	0,039	0,019	0,000
30.5.02 11:42	0,043	0,006	0,004	0,029	0,023	0,035	0,045	0,027	0,009
30.5.02 12:45	0,039	0,008	0,006	0,023	0,024	0,025	0,034	0,020	0,004
30.5.02 13:45	0,038	0,006	0,003	0,026	0,025	0,031	0,036	0,014	0,004
30.5.02 14:42	0,044	0,012	0,001	0,025	0,031	0,021	0,030	0,014	0,008
30.5.02 15:45	0,032	0,000	0,000	0,024	0,022	0,023	0,034	0,012	0,000
30.5.02 16:45	0,033	0,003	0,003	0,025	0,020	0,024	0,031	0,014	0,000
30.5.02 17:42	0,039	0,008	0,009	0,031	0,022	0,029	0,039	0,016	0,000
30.5.02 18:45	0,034	0,012	0,011	0,035	0,025	0,034	0,040	0,013	0,006
30.5.02 19:45	0,042	0,011	0,017	0,037	0,030	0,030	0,043	0,019	0,008
30.5.02 20:45	0,058	0,011	0,020	0,030	0,026	0,041	0,046	0,020	0,007
28.5.02 10:30	0,045	0,000	0,000	0,007	0,012	0,001	0,024	0,006	0,000
28.5.02 11:31	0,049	0,006	0,005	0,013	0,014	0,013	0,037	0,009	0,002
28.5.02 12:32	0,043	0,007	0,003	0,010	0,013	0,012	0,027	0,005	0,000
28.5.02 14:30	0,047	0,010	0,005	0,013	0,015	0,015	0,028	0,006	0,000
28.5.02 15:30	0,048	0,012	0,006	0,017	0,015	0,024	0,038	0,006	0,003
28.5.02 16:30	0,049	0,015	0,006	0,017	0,014	0,029	0,036	0,007	0,003

Uhrzeit/Datum	Methyl- ethylketon	MVK/ Macr	Megly/ Gly	HAct/ GAld	HAct/ Megly	GAld/ Megly
29.5.02 9:45	0,039	0,556	3,789	1,053	2,753	2,615
29.5.02 10:45	0,044	0,413	2,449	0,709	2,495	3,520
29.5.02 11:42	0,037	0,762	1,453	0,578	2,121	3,671
29.5.02 12:45	0,062	0,665	36,861	0,817	3,871	4,739
29.5.02 13:45	0,057	1,003	11,704	0,931	3,718	3,995
29.5.02 14:42	0,043	0,934	6,935	0,736	2,874	3,902
29.5.02 15:45	0,038	0,433	3,489	1,567	4,144	2,645
29.5.02 16:45	0,019	1,231	1,624	1,407	4,606	3,273
29.5.02 17:42	0,025	1,222	4,832	0,828	4,849	5,854
29.5.02 18:45	0,029	1,038	1,469	0,991	2,857	2,883
29.5.02 19:45	0,005	1,498	5,576	1,250	2,723	2,179
29.5.02 20:42	0,060	0,973	2,620	0,965	2,105	2,181
29.5.02 22:15	0,007	2,269	3,273	1,565	2,606	1,665
30.5.02 0:15	0,011		5,912	1,684	2,559	1,520
30.5.02 2:12	0,024		3,059	1,592	2,415	1,517
30.5.02 3:45	0,031	1,480	8,495	1,431	1,910	1,335
30.5.02 4:45	0,044	0,685	6,619	1,612	1,509	0,936
30.5.02 5:42	0,058	0,568	5,679	1,191	1,310	1,100
30.5.02 6:45	0,063	1,028	2,099	0,836	1,419	1,698
30.5.02 7:45	0,073	1,298	2,248	0,773	1,608	2,080
30.5.02 8:42	0,086	0,821	3,076	0,736	1,563	2,123
30.5.02 9:45	0,046	0,258	3,298	0,828	1,624	1,961
30.5.02 10:45	0,044	0,283	2,548	0,726	1,653	2,277
30.5.02 11:42	0,067	0,639	1,980	0,578	1,653	2,858
30.5.02 12:45	0,053	0,769	2,463	0,651	1,801	2,767
30.5.02 13:45	0,034	0,546	2,676	0,727	1,824	2,508
30.5.02 14:42	0,037	0,078	2,235	0,611	1,801	2,947
30.5.02 15:45	0,062		1,516	0,804	2,629	3,271
30.5.02 16:45	0,044	1,329	1,809	0,782	2,802	3,584
30.5.02 17:42	0,048	1,121	1,731	0,814	2,749	3,376
30.5.02 18:45	0,046	0,928	2,008	0,822	2,017	2,453
30.5.02 19:45	0,125	1,546	2,284	0,875	2,038	2,329
30.5.02 20:45	0,083	1,777	2,433	0,931	1,777	1,908
28.5.02 10:30	0,039					
28.5.02 11:31	0,085	0,756				
28.5.02 12:32	0,089	0,498				
28.5.02 14:30	0,033	0,510				
28.5.02 15:30	0,047	0,455				
28.5.02 16:30	0,052	0,386				

**Tabelle 10-14:** Korrelationskoeffizienten der Carbonylverbindungen des Tagesprofils vom 29.-30.5.2002 in Zittau.

	Acet- aldehyd	Pro- panal	Butanal	Pen- tanal	Hexa- nal	Hepta- nal	Octanal	Nona- nal	Benz- aldehyd	Glyoxal	Methyl- glyoxal	Bi- acetyl	Glykol- aldehyd	Hy- droxy- aceton	Acro- lein	Meth- acrolein	Methyl- vinyl- keton	Croton- aldehyd	Blätter- aldehyd	Iso- butanal	2- Penta- non	3- Penta- non
Acetal- dehyd																						
Propanal	0,385																					
Butanal	0,430	0,644																				
Pentanal	0,481	0,381	0,617																			
Hexanal	0,417	0,465	0,620	0,764																		
Heptanal	0,502	0,641	0,745	0,867	0,856																	
Octanal	0,019	0,181	0,291	0,449	0,385	0,516																
Nonanal	0,342	0,263	0,553	0,759	0,665	0,757	0,668															
Benz- aldehyd	0,553	0,489	0,759	0,534	0,487	0,634	0,278	0,545														
Glyoxal	0,266	0,451	0,455	0,714	0,700	0,774	0,383	0,551	0,334													
Methyl- glyoxal	0,306	0,671	0,663	0,782	0,715	0,831	0,481	0,650	0,507	0,746												
Biacetyl	0,620	0,794	0,780	0,427	0,542	0,643	0,123	0,365	0,766	0,383	0,578											
Glykol- aldehyd	0,502	0,232	0,300	0,851	0,584	0,655	0,273	0,488	0,216	0,644	0,614	0,214										
Hydroxy- aceton	-0,057	0,001	-0,104	0,431	0,341	0,237	0,213	0,117	-0,141	0,337	0,403	-0,188	0,611									
Acrolein	0,830	0,465	0,566	0,380	0,347	0,470	0,008	0,207	0,770	0,257	0,294	0,731	0,288	-0,162								
Meth- acrolein	0,316	0,394	0,434	-0,042	-0,037	0,039	-0,355	-0,246	0,597	-0,114	0,026	0,536	-0,187	-0,262	0,706							
Methyl- vinylketon	0,404	0,646	0,328	-0,044	0,145	0,167	-0,195	-0,205	0,462	0,064	0,165	0,695	-0,047	-0,093	0,649	0,612						
Croton- aldehyd	0,348	0,649	0,470	0,619	0,565	0,704	0,225	0,377	0,313	0,673	0,660	0,567	0,565	0,359	0,300	-0,019	0,280					
Blätter- aldehyd	0,355	0,676	0,502	0,709	0,540	0,707	0,156	0,317	0,321	0,683	0,764	0,528	0,686	0,371	0,343	0,108	0,288	0,750				
Isobutanal	0,469	0,536	0,558	0,321	0,458	0,527	0,127	0,304	0,409	0,295	0,382	0,671	0,151	-0,134	0,408	0,173	0,313	0,688	0,305			
2-Pentanon	0,620	0,535	0,543	0,475	0,547	0,569	0,102	0,332	0,493	0,391	0,450	0,728	0,416	0,089	0,554	0,151	0,467	0,750	0,459	0,823		
3-Pentanon	0,622	0,611	0,758	0,672	0,653	0,726	0,195	0,523	0,598	0,483	0,663	0,724	0,569	0,129	0,593	0,241	0,362	0,578	0,519	0,521	0,720	
Methyl- ethylketon	0,658	0,731	0,529	0,282	0,404	0,477	0,001	0,181	0,469	0,334	0,394	0,765	0,275	-0,063	0,665	0,451	0,652	0,461	0,447	0,454	0,652	0,726

### 10.7 Daten der Feldmesskampagne FEBUKO

**Tabelle 10-15:** Wolkendurchgangsexperiment FEBUKO 2001, Analysenwerte Station Goldlauter (Luv), Konzentrationen in ppbv.

Datum/Uhrzeit (UTC)	Acet- aldehyd	Propanal	Butanal	Pentanal	Hexanal	Heptanal	Octanal	Nonanal	Decanal
2.10.01 9:00	0,230	0,038	0,000	0,010	0,041	0,043	0,008	0,006	0,000
2.10.01 11:00	0,343	0,043	0,002	0,029	0,059	0,049	0,020	0,031	0,101
2.10.01 13:00	0,256	0,040	0,008	0,046	0,126	0,056	0,026	0,032	0,080
2.10.01 15:00	0,158	0,040	0,004	0,010	0,105	0,058	0,016	0,017	0,027
7.10.01 21:00	0,216	0,035	0,009	0,004	0,010	0,029	0,007	0,005	0,003
7.10.01 23:05	0,293	0,042	0,015	0,008	0,013	0,045	0,020	0,043	0,183
8.10.01 1:01	0,140	0,024	0,000	0,002	0,009	0,027	0,008	0,005	0,015
8.10.01 3:10	0,163	0,022	0,012	0,009	0,016	0,017	0,014	0,020	0,044
8.10.01 5:10	0,234	0,034	0,011	0,009	0,012	0,038	0,023	0,053	0,170
8.10.01 7:03	0,300	0,037	0,002	0,008	0,008	0,028	0,007	0,006	0,000
8.10.01 9:03	0,427	0,062	0,006	0,025	0,012	0,034	0,010	0,007	0,000
8.10.01 11:03	0,834	0,116	0,023	0,045	0,024	0,039	0,013	0,014	0,023
8.10.01 20:43	0,706	0,117	0,035	0,013	0,023	0,059	0,000	0,000	0,000
9.10.01 9:00	0,370	0,036	0,000	0,011	0,012	0,056	0,005	0,001	0,000
9.10.01 11:00	0,260	0,048	0,001	0,020	0,009	0,022	0,008	0,004	0,000
10.10.01 6:00	0,177	0,019	0,000	0,002	0,038	0,038	0,002	0,000	0,000
10.10.01 8:00	0,482	0,049	0,005	0,014	0,054	0,038	0,004	0,000	0,000
10.10.01 10:00	0,749	0,060	0,016	0,056	0,091	0,066	0,016	0,017	0,079
11.10.01 5:02	0,436	0,061	0,010	0,004	0,033	0,042	0,010	0,017	0,072
11.10.01 7:04	1,092	0,140	0,040	0,041	0,088	0,101	0,050	0,065	0,058
11.10.01 9:03	0,537	0,057	0,000	0,022	0,029	0,049	0,011	0,017	0,012
21.10.01 8:01	1,151	0,155	0,037	0,034	0,051	0,085	0,025	0,058	0,015
21.10.01 18:36	0,685	0,111	0,045	0,031	0,068	0,206	0,527	0,000	0,158
22.10.01 6:04	0,212	0,031	0,000	0,000	0,009	0,036	0,011	0,006	0,016
22.10.01 8:10	0,313	0,049	0,000	0,008	0,007	0,037	0,013	0,020	0,013
22.10.01 10:14	0,442	0,080	0,023	0,032	0,031	0,048	0,025	0,045	0,104
22.10.01 12:05	0,251	0,053	0,005	0,019	0,014	0,024	0,010	0,011	0,000
22.10.01 14:03	0,358	0,066	0,012	0,021	0,020	0,031	0,010	0,007	0,000
23.10.01 10:30	0,794	0,098	0,028	0,038	0,028	0,018	0,022	0,034	0,071
25.10.01 4:00	0,192	0,035	0,014	0,009	0,021	0,042	0,013	0,023	0,034
25.10.01 5:23	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
26.10.01 9:30	0,372	0,063	0,016	0,027	0,023	0,042	0,023	0,038	0,054
26.10.01 11:33	0,436	0,079	0,027	0,036	0,034	0,048	0,047	0,105	0,263
26.10.01 13:33	0,333	0,064	0,016	0,022	0,025	0,032	0,034	0,057	0,132
26.10.01 15:32	0,280	0,047	0,014	0,009	0,009	0,022	0,012	0,021	0,040
26.10.01 23:00	0,399	0,077	0,017	0,009	0,027	0,046	0,015	0,039	0,061
27.10.01 1:03	0,458	0,079	0,022	0,011	0,016	0,017	0,009	0,015	0,013
27.10.01 3:03	0,286	0,066	0,018	0,010	0,022	0,030	0,014	0,027	0,042
27.10.01 5:06	0,215	0,058	0,016	0,007	0,016	0,027	0,013	0,023	0,061
27.10.01 7:03	0,278	0,056	0,011	0,007	0,008	0,020	0,015	0,022	0,077
27.10.01 9:03	0,377	0,069	0,014	0,014	0,019	0,029	0,019	0,034	0,066
27.10.01 11:03	0,559	0,064	0,014	0,019	0,009	0,027	0,008	0,017	0,016
27.10.01 13:03	0,564	0,090	0,011	0,016	0,022	0,031	0,008	0,022	0,000
29.10.01 10:10	0,642	0,104	0,022	0,022	0,020	0,016	0,012	0,014	0,033

Datum/Uhrzeit (UTC)	Benz- aldehyd	m-Tolyl- aldehyd	p- Tolyl- aldehyd	Glyoxal	Methyl- glyoxal	Biacetyl	Glykol- aldehyd	Hydroxy- acetone	Acrolein
2.10.01 9:00	0,013	0,006	0,004	0,010	0,023	0,002	0,122	0,036	0,020
2.10.01 11:00	0,018	0,013	0,004	0,029	0,058	0,005	0,108	0,065	0,014
2.10.01 13:00	0,019	0,013	0,003	0,034	0,087	0,004	0,145	0,080	0,016
2.10.01 15:00	0,014	0,009	0,004	0,008	0,066	0,003	0,121	0,102	0,015
7.10.01 21:00	0,009	0,006	0,000	0,007	0,036	0,003	0,037	0,022	0,022
7.10.01 23:05	0,013	0,013	0,000	0,010	0,055	0,005	0,044	0,024	0,028
8.10.01 1:01	0,008	0,005	0,000	0,006	0,043	0,003	0,028	0,020	0,020
8.10.01 3:10	0,010	0,006	0,000	0,009	0,053	0,004	0,055	0,024	0,018
8.10.01 5:10	0,017	0,018	0,000	0,008	0,064	0,006	0,040	0,027	0,023
8.10.01 7:03	0,012	0,006	0,000	0,009	0,077	0,006	0,042	0,024	0,026
8.10.01 9:03	0,019	0,006	0,000	0,019	0,121	0,008	0,057	0,031	0,027
8.10.01 11:03	0,025	0,005	0,000	0,021	0,147	0,015	0,083	0,032	0,027
8.10.01 20:43	0,003	0,007	0,009	0,000	0,004	0,000	0,000	0,029	0,074
9.10.01 9:00	0,014	0,005	0,003	0,007	0,010	0,002	0,053	0,027	0,029
9.10.01 11:00	0,021	0,008	0,000	0,014	0,018	0,003	0,064	0,034	0,030
10.10.01 6:00	0,006	0,004	0,003	0,001	0,013	0,000	0,021	0,017	0,021
10.10.01 8:00	0,018	0,004	0,000	0,011	0,029	0,003	0,059	0,034	0,032
10.10.01 10:00	0,023	0,013	0,000	0,034	0,059	0,009	0,117	0,043	0,044
11.10.01 5:02	0,012	0,009	0,006	0,011	0,021	0,004	0,030	0,026	0,036
11.10.01 7:04	0,072	0,010	0,010	0,021	0,059	0,028	0,128	0,086	0,085
11.10.01 9:03	0,021	0,010	0,008	0,018	0,049	0,005	0,076	0,032	0,033
21.10.01 8:01	0,029	0,009	0,011	0,034	0,011	0,022	0,088	0,046	0,110
21.10.01 18:36	0,022	0,024	0,019	0,029	0,010	0,014	0,000	0,045	0,072
22.10.01 6:04	0,002	0,004	0,006	0,003	0,007	0,003	0,015	0,019	0,027
22.10.01 8:10	0,012	0,004	0,007	0,007	0,015	0,005	0,048	0,021	0,038
22.10.01 10:14	0,021	0,014	0,008	0,019	0,033	0,010	0,099	0,026	0,045
22.10.01 12:05	0,012	0,007	0,007	0,010	0,019	0,005	0,071	0,020	0,030
22.10.01 14:03	0,027	0,007	0,007	0,011	0,023	0,006	0,074	0,023	0,037
23.10.01 10:30	0,044	0,007	0,007	0,027	0,009	0,008	0,080	0,019	0,047
25.10.01 4:00	0,005	0,005	0,006	0,009	0,012	0,004	0,080	0,014	0,022
25.10.01 5:23	0,000	0,000	0,000	0,000	0,008	0,000	0,000	0,000	0,000
26.10.01 9:30	0,029	0,007	0,003	0,020	0,021	0,008	0,098	0,011	0,038
26.10.01 11:33	0,041	0,019	0,003	0,032	0,034	0,013	0,098	0,015	0,049
26.10.01 13:33	0,024	0,009	0,010	0,027	0,029	0,011	0,065	0,015	0,043
26.10.01 15:32	0,019	0,009	0,008	0,021	0,024	0,006	0,018	0,013	0,034
26.10.01 23:00	0,009	0,008	0,008	0,026	0,020	0,005	0,044	0,018	0,040
27.10.01 1:03	0,018	0,008	0,008	0,021	0,020	0,006	0,050	0,011	0,049
27.10.01 3:03	0,008	0,007	0,007	0,021	0,021	0,007	0,047	0,014	0,037
27.10.01 5:06	0,005	0,007	0,006	0,017	0,015	0,005	0,039	0,008	0,032
27.10.01 7:03	0,005	0,008	0,008	0,016	0,022	0,006	0,046	0,015	0,040
27.10.01 9:03	0,015	0,008	0,008	0,026	0,036	0,008	0,071	0,024	0,043
27.10.01 11:03	0,022	0,009	0,003	0,031	0,060	0,012	0,085	0,035	0,045
27.10.01 13:03	0,016	0,007	0,009	0,028	0,060	0,013	0,091	0,052	0,066
29.10.01 10:10	0,005	0,006	0,008	0,017	0,005	0,007	0,050	0,014	0,076

Datum/Uhrzeit (UTC)	Meth- acrolein	Methyl- vinylketon	Croton- aldehyd	Isobutanal	2-Pentanon	3-Pentanon	3-Hexanon	Methyl- ethylketon
2.10.01 9:00	0,010	0,002	0,006	0,013	0,010	0,001	0,008	0,002
2.10.01 11:00	0,008	0,000	0,010	0,014	0,008	0,007	0,004	0,009
2.10.01 13:00	0,005	0,000	0,010	0,012	0,013	0,007	0,013	0,008
2.10.01 15:00	0,006	0,000	0,009	0,020	0,013	0,000	0,002	0,000
7.10.01 21:00	0,012	0,007	0,005	0,011	0,009	0,005	0,009	0,032
7.10.01 23:05	0,018	0,011	0,006	0,013	0,009	0,008	0,012	0,045
8.10.01 1:01	0,012	0,004	0,007	0,009	0,005	0,002	0,000	0,005
8.10.01 3:10	0,012	0,002	0,006	0,002	0,005	0,007	0,007	0,034
8.10.01 5:10	0,027	0,007	0,008	0,014	0,017	0,007	0,015	0,026
8.10.01 7:03	0,016	0,008	0,006	0,009	0,006	0,001	0,011	0,015
8.10.01 9:03	0,018	0,007	0,007	0,000	0,008	0,002	0,003	0,006
8.10.01 11:03	0,025	0,023	0,020	0,015	0,022	0,014	0,007	0,076
8.10.01 20:43	0,047	0,025	0,014	0,011	0,026	0,015	0,012	0,132
9.10.01 9:00	0,011	0,001	0,008	0,014	0,005	0,001	0,000	0,025
9.10.01 11:00	0,012	0,001	0,008	0,013	0,007	0,005	0,004	0,027
10.10.01 6:00	0,010	0,000	0,004	0,000	0,005	0,000	0,000	0,000
10.10.01 8:00	0,017	0,004	0,009	0,006	0,008	0,006	0,008	0,037
10.10.01 10:00	0,024	0,007	0,014	0,008	0,032	0,023	0,013	0,056
11.10.01 5:02	0,015	0,011	0,006	0,038	0,012	0,005	0,001	0,067
11.10.01 7:04	0,177	0,040	0,016	0,062	0,027	0,013	0,022	0,170
11.10.01 9:03	0,007	0,002	0,006	0,028	0,011	0,004	0,001	0,016
21.10.01 8:01	0,086	0,042	0,026	0,034	0,032	0,023	0,022	0,121
21.10.01 18:36	0,064	0,025	0,016	0,019	0,024	0,016	0,011	0,095
22.10.01 6:04	0,017	0,002	0,007	0,005	0,003	0,001	0,000	0,000
22.10.01 8:10	0,020	0,008	0,008	0,013	0,005	0,000	0,002	0,004
22.10.01 10:14	0,025	0,016	0,010	0,023	0,017	0,009	0,017	0,045
22.10.01 12:05	0,014	0,007	0,007	0,018	0,009	0,004	0,010	0,023
22.10.01 14:03	0,021	0,010	0,008	0,019	0,012	0,006	0,014	0,031
23.10.01 10:30	0,023	0,014	0,011	0,017	0,017	0,013	0,009	0,068
25.10.01 4:00	0,020	0,007	0,007	0,019	0,010	0,008	0,015	0,029
25.10.01 5:23	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
26.10.01 9:30	0,023	0,012	0,011	0,022	0,017	0,017	0,012	0,038
26.10.01 11:33	0,020	0,015	0,011	0,023	0,015	0,023	0,012	0,056
26.10.01 13:33	0,019	0,013	0,012	0,023	0,014	0,012	0,002	0,033
26.10.01 15:32	0,018	0,009	0,008	0,020	0,013	0,008	0,003	0,028
26.10.01 23:00	0,016	0,008	0,009	0,011	0,014	0,010	0,007	0,050
27.10.01 1:03	0,021	0,014	0,010	0,018	0,016	0,011	0,003	0,076
27.10.01 3:03	0,026	0,010	0,012	0,015	0,014	0,010	0,007	0,050
27.10.01 5:06	0,023	0,007	0,009	0,013	0,012	0,009	0,009	0,050
27.10.01 7:03	0,018	0,007	0,009	0,012	0,010	0,004	0,005	0,063
27.10.01 9:03	0,024	0,007	0,010	0,012	0,014	0,009	0,007	0,066
27.10.01 11:03	0,018	0,011	0,009	0,014	0,018	0,009	0,004	0,079
27.10.01 13:03	0,046	0,013	0,014	0,014	0,012	0,000	0,006	0,035
29.10.01 10:10	0,037	0,020	0,013	0,018	0,016	0,020	0,008	0,067

**Tabelle 10-16: : Wolkendurchgangsexperiment FEBUKO 2001, Station Schmücke**  
(Wolkenwasser), Konzentration im Wolkenwasser in  $\mu\text{mol/L}$ .

Datum/Uhrzeit (UTC)	Form- aldehyd	Acet- aldehyd	Propanal	Aceton	Glyoxal	Methyl- glyoxal	Biacetyl
2.10.01 9:00	0,379	0,071	0,040	0,288	0,426	0,160	0,104
2.10.01 10:38	2,648	0,157	0,070	1,243	3,137	0,529	0,420
7.10.01 21:00	2,150	0,341	0,111	0,456	1,895	0,563	0,146
7.10.01 23:00	2,290	0,086	0,060	0,234	5,155	0,586	0,170
8.10.01 1:00	1,289	0,134	0,063	0,520	1,807	0,599	0,128
8.10.01 3:00	1,064	0,079	0,037	0,476	1,363	0,546	0,108
8.10.01 5:00	0,102	0,414	0,149	0,794	1,341	0,826	0,165
8.10.01 7:00	2,867	0,431	0,165	0,822	2,564	1,504	0,198
8.10.01 9:00	2,533	0,129	0,099	0,900	5,070	1,960	0,207
8.10.01 10:30	3,575	0,344	0,279	1,972	11,311	3,344	0,363
8.10.01 20:30		0,686	0,315	0,567	1,312	0,727	0,185
9.10.01 9:00	2,212	0,455	0,156	0,346	2,094	3,756	0,167
10.10.01 5:45	1,137	0,203	0,074	0,426	2,507	1,156	0,149
10.10.01 7:45	1,442	0,192	0,064	0,225	2,007	1,226	0,111
10.10.01 9:38	1,783	0,086	0,068	0,344	4,794	1,419	0,217
11.10.01 5:00	1,931	0,293	0,098	0,576	7,028	1,557	0,193
11.10.01 7:00	4,588	0,749	0,343	0,812	12,546	2,761	0,442
11.10.01 8:58	2,693	1,014	0,342	1,027	11,229	2,232	0,443
21.10.01 8:00	3,342	0,613	0,405	0,731	6,323	1,587	0,343
21.10.01 15:30	1,975	0,247	0,138	0,285	3,582	1,408	0,253
21.10.01 17:45	1,667	0,220	0,104	0,356	3,009	1,595	0,205
22.10.01 6:00	0,000	0,147	0,061	0,178	0,819	0,442	0,085
22.10.01 8:00	0,000	0,275	0,106	0,245	1,125	0,563	0,107
22.10.01 10:00	0,388	0,406	0,167	0,373	4,162	1,366	0,206
22.10.01 12:00	1,492	0,290	0,176	0,442	4,412	1,271	0,308
23.10.01 10:15	3,353	0,497	0,185	0,456	3,385	1,520	0,257
25.10.01 4:00	0,000	0,160	0,103	0,200	0,821	0,641	0,099
25.10.01 5:15	0,773	0,137	0,097	0,237	0,341	0,331	0,079
26.10.01 9:30	0,079	0,356	0,111	0,311	0,818	0,496	0,121
26.10.01 11:30	3,482	0,507	0,126	0,313	2,241	1,163	0,221
26.10.01 13:30	5,212	1,267	0,479	0,666	10,670	2,959	0,668
26.10.01 23:00	3,359	0,948	0,313	0,638	6,032	2,287	0,479
27.10.01 1:00	2,430	0,446	0,188	0,316	3,745	1,334	0,276
27.10.01 3:00	1,578	0,232	0,122	0,205	1,890	0,703	0,178
27.10.01 5:00	4,797	0,458	0,152	0,335	3,050	1,678	0,209
27.10.01 7:00	4,808	0,420	0,167	0,297	2,998	1,633	0,209
27.10.01 9:00	3,500	0,525	0,172	0,314	2,686	1,927	0,242
27.10.01 11:00	3,019	0,829	0,371	0,506	5,132	2,513	0,422
27.10.01 13:00	3,487	0,570	0,229	0,564	5,935	2,319	0,303
29.10.01 10:00	3,110	0,186	0,091	0,215	1,458	0,835	0,121

Datum/Uhrzeit (UTC)	Glykol- aldehyd	Hydroxy- aceton	3-Hydroxy- 2-butanon	4-Hydroxy- 2-butanon	Meth- acrolein	Methyl- vinylketon	Methyl- ethylketon
2.10.01 9:00	0,210	0,078	0,040	0,000	0,001	0,016	0,050
2.10.01 10:38	0,260	0,206	0,079	0,000	0,022	0,020	0,090
7.10.01 21:00	0,806	0,172	0,082	0,000	0,000	0,024	0,046
7.10.01 23:00	0,836	0,192	0,079	0,000	0,000	0,041	0,029
8.10.01 1:00	0,350	0,113	0,052	0,000	0,000	0,049	0,051
8.10.01 3:00	0,416	0,067	0,026	0,000	0,000	0,034	0,045
8.10.01 5:00	1,105	0,238	0,089	0,000	0,012	0,071	0,075
8.10.01 7:00	1,520	0,296	0,099	0,109	0,013	0,087	0,078
8.10.01 9:00	1,110	0,072	0,091	0,100	0,035	0,091	0,101
8.10.01 10:30	1,863	0,181	0,091	0,159	0,091	0,133	0,136
8.10.01 20:30	1,363	0,315	0,102	0,108	0,008	0,069	0,083
9.10.01 9:00	1,335	0,271	0,094	0,088	0,008	0,019	0,055
10.10.01 5:45	0,627	0,060	0,060	0,088	0,008	0,046	0,030
10.10.01 7:45	1,155	0,078	0,054	0,101	0,000	0,016	0,030
10.10.01 9:38	2,063	0,284	0,131	0,110	0,005	0,013	0,056
11.10.01 5:00	1,166	0,104	0,066	0,139	0,006	0,054	0,079
11.10.01 7:00	3,089	0,510	0,207	0,179	0,030	0,075	0,136
11.10.01 8:58	2,740	0,510	0,164	0,156	0,039	0,054	0,119
21.10.01 8:00	2,765	0,496	0,141	0,133	0,054	0,076	0,081
21.10.01 15:30	1,355	0,299	0,087	0,073	0,000	0,055	0,036
21.10.01 17:45	1,012	0,251	0,080	0,069	0,000	0,023	0,039
22.10.01 6:00	0,590	0,099	0,053	0,062	0,000	0,008	0,020
22.10.01 8:00	0,808	0,131	0,065	0,066	0,000	0,016	0,030
22.10.01 10:00	1,582	0,197	0,080	0,092	0,008	0,076	0,046
22.10.01 12:00	1,512	0,273	0,099	0,090	0,009	0,104	0,050
23.10.01 10:15	2,835	0,332	0,112	0,125	0,011	0,081	0,073
25.10.01 4:00	0,865	0,146	0,066	0,074	0,000	0,019	0,036
25.10.01 5:15	0,665	0,132	0,064	0,069	0,000	0,008	0,036
26.10.01 9:30	1,344	0,248	0,084	0,099	0,000	0,028	0,056
26.10.01 11:30	1,967	0,293	0,108	0,126	0,000	0,077	0,069
26.10.01 13:30	4,128	0,560	0,162	0,198	0,030	0,204	0,153
26.10.01 23:00	4,909	0,713	0,214	0,224	0,009	0,178	0,107
27.10.01 1:00	3,324	0,517	0,180	0,152	0,000	0,132	0,060
27.10.01 3:00	2,509	0,476	0,158	0,107	0,000	0,073	0,045
27.10.01 5:00	3,025	0,438	0,123	0,141	0,009	0,081	0,069
27.10.01 7:00	3,318	0,491	0,131	0,137	0,011	0,065	0,063
27.10.01 9:00	3,968	0,561	0,145	0,170	0,011	0,063	0,078
27.10.01 11:00	4,789	0,723	0,180	0,191	0,037	0,108	0,087
27.10.01 13:00	3,077	0,444	0,115	0,148	0,031	0,078	0,071
29.10.01 10:00	1,432	0,147	0,055	0,076	0,000	0,008	0,036



**Tabelle 10-17:** Wolkendurchgangsexperiment FEBUKO 2001, Analysenwerte Station  
Gehlberg (Lee), Konzentrationen in ppbV.

Datum/Uhrzeit (UTC)	Acet- aldehyd	Propanal	Butanal	Pentanal	Hexanal	Heptanal	Octanal	Nonanal	Decanal
2.10.01 9:00	0,568	0,023	0,000	0,005	0,054	0,054	0,015	0,029	0,072
2.10.01 11:00	0,435	0,028	0,000	0,014	0,041	0,044	0,027	0,063	0,210
2.10.01 13:00	0,226	0,038	0,000	0,015	0,020	0,043	0,025	0,045	0,101
2.10.01 15:00	0,135	0,037	0,003	0,016	0,037	0,015	0,004	0,005	0,000
7.10.01 21:00	0,219	0,018	0,000	0,000	0,000	0,041	0,016	0,042	0,057
7.10.01 23:00	0,236	0,020	0,000	0,002	0,003	0,040	0,016	0,032	0,045
8.10.01 1:00	0,250	0,020	0,000	0,000	0,001	0,022	0,027	0,068	0,209
8.10.01 3:00	0,185	0,009	0,000	0,000	0,011	0,012	0,006	0,011	0,012
8.10.01 5:00	0,181	0,016	0,000	0,003	0,000	0,032	0,012	0,027	0,018
8.10.01 7:00	0,461	0,047	0,009	0,018	0,008	0,023	0,015	0,023	0,026
8.10.01 9:00	0,675	0,066	0,001	0,031	0,007	0,022	0,020	0,026	0,036
8.10.01 11:00	0,581	0,046	0,000	0,030	0,000	0,036	0,025	0,056	0,176
8.10.01 21:03	0,921	0,079	0,000	0,000	0,067	0,022	0,000	0,041	0,028
9.10.01 9:00	0,410	0,075	0,000	0,014	0,053	0,050	0,014	0,042	0,064
9.10.01 11:00	0,663	0,067	0,000	0,028	0,064	0,069	0,019	0,031	0,070
10.10.01 6:00	0,551	0,054	0,000	0,006	0,056	0,060	0,050	0,137	0,331
10.10.01 8:00	0,780	0,062	0,002	0,027	0,055	0,058	0,021	0,034	0,110
10.10.01 10:00	0,883	0,080	0,011	0,045	0,065	0,059	0,019	0,015	0,054
11.10.01 5:00	0,669	0,049	0,000	0,000	0,000	0,044	0,012	0,030	0,055
11.10.01 7:00	0,694	0,052	0,000	0,011	0,004	0,047	0,014	0,020	0,039
11.10.01 9:00	0,670	0,067	0,000	0,027	0,005	0,057	0,036	0,072	0,212
21.10.01 8:18	1,057	0,131	0,043	0,045	0,074	0,112	0,049	0,123	0,287
21.10.01 15:21	0,546	0,058	0,014	0,016	0,029	0,015	0,017	0,059	0,066
21.10.01 18:01	0,488	0,055	0,017	0,012	0,028	0,018	0,011	0,034	0,030
22.10.01 6:04	0,296	0,062	0,022	0,014	0,024	0,026	0,014	0,043	0,076
22.10.01 8:10	0,378	0,078	0,037	0,028	0,034	0,030	0,018	0,048	0,052
22.10.01 10:14	0,695	0,087	0,038	0,032	0,022	0,051	0,010	0,022	0,009
22.10.01 12:05	0,725	0,102	0,038	0,043	0,026	0,038	0,022	0,037	0,040
22.10.01 14:03	0,539	0,075	0,027	0,025	0,021	0,046	0,023	0,048	0,123
23.10.01 10:30	1,102	0,067	0,019	0,042	0,029	0,023	0,025	0,048	0,113
25.10.01 4:00	0,374	0,028	0,007	0,007	0,038	0,029	0,019	0,045	0,110
25.10.01 5:23	0,793	0,067	0,000	0,000	0,024	0,076	0,047	0,115	0,415
26.10.01 9:30	0,638	0,092	0,011	0,061	0,022	0,034	0,028	0,061	0,111
26.10.01 11:33	0,982	0,131	0,043	0,073	0,038	0,040	0,026	0,038	0,024
26.10.01 13:33	0,542	0,062	0,004	0,025	0,012	0,040	0,016	0,031	0,068
26.10.01 15:33	0,368	0,050	0,006	0,011	0,009	0,031	0,013	0,020	0,037
26.10.01 23:00	0,321	0,056	0,011	0,007	0,012	0,017	0,011	0,025	0,060
27.10.01 1:02	0,389	0,068	0,014	0,009	0,013	0,021	0,005	0,013	0,000
27.10.01 3:03	0,586	0,072	0,007	0,005	0,013	0,016	0,006	0,026	0,056
27.10.01 5:03	0,390	0,048	0,001	0,004	0,011	0,014	0,007	0,028	0,046
27.10.01 7:03	0,499	0,067	0,017	0,019	0,022	0,024	0,012	0,034	0,023
27.10.01 9:03	0,620	0,071	0,016	0,021	0,008	0,017	0,030	0,006	0,000
27.10.01 11:03	0,642	0,074	0,012	0,027	0,009	0,029	0,011	0,016	0,004
27.10.01 13:03	0,596	0,061	0,006	0,014	0,008	0,025	0,015	0,032	0,092
29.10.01 10:07	1,358	0,146	0,020	0,046	0,084	0,000	0,023	0,045	0,086

Datum/Uhrzeit (UTC)	Benz- aldehyd	m-Tolyl- aldehyd	p- Tolyl- aldehyd	Glyoxal	Methyl- glyoxal	Biacetyl	Glykol- aldehyd	Hydroxy- acetone	Acrolein
2.10.01 9:00	0,013	0,000	0,004	0,006	0,021	0,001	0,023	0,028	0,018
2.10.01 11:00	0,019	0,022	0,004	0,016	0,042	0,002	0,088	0,046	0,018
2.10.01 13:00	0,022	0,014	0,004	0,018	0,050	0,001	0,121	0,071	0,016
2.10.01 15:00	0,017	0,006	0,004	0,012	0,045	0,003	0,123	0,076	0,014
7.10.01 21:00	0,007	0,008	0,008	0,003	0,004	0,000	0,024	0,023	0,015
7.10.01 23:00	0,009	0,008	0,007	0,003	0,013	0,001	0,038	0,022	0,018
8.10.01 1:00	0,011	0,019	0,007	0,005	0,019	0,001	0,030	0,017	0,021
8.10.01 3:00	0,008	0,005	0,005	0,001	0,005	0,001	0,032	0,018	0,018
8.10.01 5:00	0,009	0,008	0,007	0,003	0,025	0,002	0,030	0,023	0,015
8.10.01 7:00	0,019	0,007	0,007	0,008	0,068	0,005	0,067	0,030	0,025
8.10.01 9:00	0,033	0,007	0,000	0,022	0,110	0,006	0,105	0,030	0,040
8.10.01 11:00	0,038	0,021	0,007	0,023	0,120	0,002	0,092	0,031	0,028
8.10.01 21:03	0,015	0,013	0,011	0,000	0,000	0,000	0,101	0,021	0,100
9.10.01 9:00	0,016	0,016	0,000	0,007	0,006	0,000	0,066	0,023	0,037
9.10.01 11:00	0,023	0,012	0,000	0,018	0,019	0,002	0,094	0,031	0,038
10.10.01 6:00	0,016	0,055	0,000	0,014	0,030	0,004	0,073	0,040	0,034
10.10.01 8:00	0,022	0,015	0,000	0,018	0,032	0,006	0,101	0,029	0,034
10.10.01 10:00	0,034	0,009	0,000	0,035	0,056	0,006	0,135	0,041	0,038
11.10.01 5:00	0,013	0,011	0,006	0,008	0,012	0,000	0,029	0,030	0,031
11.10.01 7:00	0,026	0,009	0,007	0,015	0,023	0,000	0,072	0,033	0,031
11.10.01 9:00	0,035	0,021	0,008	0,031	0,046	0,002	0,110	0,031	0,031
21.10.01 8:18	0,045	0,019	0,017	0,033	0,110	0,011	0,171	0,105	0,086
21.10.01 15:21	0,013	0,007	0,007	0,018	0,049	0,005	0,065	0,073	0,033
21.10.01 18:01	0,013	0,007	0,008	0,016	0,037	0,004	0,054	0,040	0,031
22.10.01 6:04	0,014	0,044	0,006	0,015	0,020	0,004	0,075	0,000	0,033
22.10.01 8:10	0,019	0,009	0,008	0,023	0,021	0,007	0,062	0,000	0,042
22.10.01 10:14	0,022	0,007	0,007	0,026	0,048	0,006	0,066	0,000	0,050
22.10.01 12:05	0,026	0,008	0,008	0,043	0,028	0,004	0,098	0,000	0,052
22.10.01 14:03	0,018	0,010	0,006	0,034	0,034	0,003	0,074	0,000	0,041
23.10.01 10:30	0,046	0,010	0,007	0,039	0,056	0,008	0,101	0,037	0,034
25.10.01 4:00	0,010	0,005	0,005	0,009	0,013	0,000	0,051	0,075	0,020
25.10.01 5:23	0,029	0,022	0,014	0,002	0,007	0,006	0,033	0,031	0,052
26.10.01 9:30	0,044	0,012	0,000	0,033	0,034	0,009	0,142	0,012	0,043
26.10.01 11:33	0,035	0,010	0,010	0,038	0,040	0,013	0,136	0,010	0,076
26.10.01 13:33	0,021	0,010	0,007	0,030	0,034	0,009	0,076	0,011	0,035
26.10.01 15:33	0,022	0,007	0,007	0,023	0,143	0,006	0,034	0,009	0,033
26.10.01 23:00	0,012	0,009	0,003	0,020	0,018	0,001	0,040	0,000	0,030
27.10.01 1:02	0,017	0,008	0,008	0,016	0,019	0,005	0,049	0,014	0,046
27.10.01 3:03	0,019	0,010	0,006	0,008	0,021	0,010	0,053	0,017	0,058
27.10.01 5:03	0,014	0,046	0,006	0,009	0,025	0,005	0,079	0,016	0,031
27.10.01 7:03	0,019	0,009	0,000	0,017	0,029	0,008	0,068	0,018	0,042
27.10.01 9:03	0,021	0,007	0,000	0,019	0,038	0,006	0,067	0,014	0,047
27.10.01 11:03	0,022	0,008	0,000	0,031	0,045	0,004	0,088	0,017	0,043
27.10.01 13:03	0,018	0,011	0,000	0,028	0,038	0,004	0,077	0,020	0,038
29.10.01 10:07	0,022	0,007	0,008	0,020	0,026	0,008	0,159	0,019	0,097

Datum/Uhrzeit (UTC)	Meth- acrolein	Methyl- vinylketon	Croton- aldehyd	Isobutanal	2-Pentanon	3-Pentanon	3-Hexanon	Methyl- ethylketon
2.10.01 9:00	0,002	0,000	0,006	0,010	0,006	0,001	0,003	0,000
2.10.01 11:00	0,002	0,000	0,008	0,011	0,007	0,000	0,006	0,009
2.10.01 13:00	0,003	0,000	0,005	0,009	0,007	0,002	0,012	0,000
2.10.01 15:00	0,002	0,002	0,009	0,013	0,021	0,006	0,001	0,014
7.10.01 21:00	0,002	0,000	0,004	0,007	0,005	0,000	0,000	0,004
7.10.01 23:00	0,005	0,003	0,005	0,024	0,008	0,002	0,004	0,012
8.10.01 1:00	0,007	0,001	0,005	0,020	0,011	0,000	0,000	0,011
8.10.01 3:00	0,007	0,000	0,005	0,011	0,004	0,001	0,000	0,007
8.10.01 5:00	0,005	0,002	0,005	0,019	0,010	0,001	0,003	0,003
8.10.01 7:00	0,009	0,012	0,007	0,027	0,016	0,007	0,000	0,040
8.10.01 9:00	0,015	0,018	0,008	0,026	0,011	0,005	0,004	0,050
8.10.01 11:00	0,008	0,006	0,006	0,023	0,010	0,001	0,003	0,020
8.10.01 21:03	0,044	0,041	0,020	0,014	0,034	0,002	0,000	0,111
9.10.01 9:00	0,006	0,000	0,007	0,015	0,014	0,001	0,001	0,033
9.10.01 11:00	0,006	0,005	0,010	0,014	0,020	0,002	0,007	0,047
10.10.01 6:00	0,006	0,001	0,007	0,006	0,013	0,005	0,004	0,035
10.10.01 8:00	0,009	0,006	0,010	0,007	0,023	0,012	0,010	0,039
10.10.01 10:00	0,010	0,006	0,014	0,009	0,035	0,021	0,012	0,061
11.10.01 5:00	0,002	0,003	0,004	0,035	0,012	0,001	0,002	0,043
11.10.01 7:00	0,004	0,007	0,005	0,036	0,012	0,003	0,004	0,039
11.10.01 9:00	0,006	0,005	0,005	0,034	0,014	0,004	0,006	0,030
21.10.01 8:18	0,032	0,034	0,021	0,051	0,040	0,015	0,021	0,169
21.10.01 15:21	0,018	0,012	0,011	0,018	0,016	0,008	0,006	0,060
21.10.01 18:01	0,021	0,011	0,010	0,019	0,016	0,007	0,009	0,055
22.10.01 6:04	0,026	0,015	0,011	0,032	0,018	0,004	0,019	0,072
22.10.01 8:10	0,025	0,018	0,009	0,029	0,023	0,021	0,028	0,121
22.10.01 10:14	0,019	0,016	0,008	0,032	0,020	0,020	0,027	0,190
22.10.01 12:05	0,016	0,018	0,009	0,030	0,019	0,023	0,033	0,182
22.10.01 14:03	0,010	0,013	0,007	0,022	0,014	0,019	0,027	0,109
23.10.01 10:30	0,009	0,011	0,008	0,018	0,014	0,008	0,014	0,061
25.10.01 4:00	0,012	0,007	0,008	0,021	0,014	0,004	0,009	0,044
25.10.01 5:23	0,043	0,016	0,016	0,048	0,012	0,000	0,010	0,060
26.10.01 9:30	0,022	0,011	0,009	0,024	0,013	0,006	0,010	0,046
26.10.01 11:33	0,025	0,026	0,011	0,041	0,024	0,021	0,018	0,145
26.10.01 13:33	0,023	0,010	0,009	0,030	0,012	0,000	0,008	0,049
26.10.01 15:33	0,014	0,010	0,008	0,031	0,010	0,007	0,006	0,079
26.10.01 23:00	0,010	0,009	0,009	0,021	0,017	0,006	0,005	0,071
27.10.01 1:02	0,020	0,013	0,008	0,023	0,019	0,014	0,004	0,129
27.10.01 3:03	0,026	0,030	0,012	0,042	0,016	0,001	0,003	0,243
27.10.01 5:03	0,026	0,008	0,011	0,027	0,017	0,000	0,003	0,044
27.10.01 7:03	0,025	0,012	0,009	0,025	0,023	0,017	0,012	0,097
27.10.01 9:03	0,017	0,009	0,007	0,026	0,019	0,015	0,009	0,158
27.10.01 11:03	0,013	0,009	0,008	0,021	0,016	0,015	0,012	0,129
27.10.01 13:03	0,010	0,006	0,007	0,016	0,013	0,014	0,010	0,080
29.10.01 10:07	0,035	0,034	0,016	0,042	0,022	0,016	0,015	0,231

**Tabelle 10-18:** Wolkendurchgangsexperiment FEBUKO 2002, Analysenwerte Station Goldlauter (Luv), Konzentrationen in ppbV.

Datum/Uhrzeit (UTC)	Acet- aldehyd	Propanal	Butanal	Pentanal	Hexanal	Heptanal	Octanal	Nonanal	Benz- aldehyd
3.10.02 10:04	0,939	0,072	0,001	0,005	0,011	0,012	0,000	0,000	0,002
3.10.02 11:50	1,031	0,089	0,005	0,006	0,010	0,013	0,000	0,000	0,003
3.10.02 14:00	0,806	0,066	0,005	0,007	0,017	0,019	0,000	0,000	0,003
3.10.02 17:52	1,133	0,088	0,002	0,003	0,003	0,042	0,000	0,000	0,000
14.10.02 12:56	0,656	0,046	0,010	0,011	0,032	0,037	0,010	0,037	0,001
15.10.02 7:30	0,930	0,094	0,010	0,009	0,033	0,016	0,000	0,008	0,003
15.10.02 9:30	1,001	0,075	0,012	0,009	0,022	0,016	0,000	0,000	0,004
15.10.02 11:25	0,977	0,058	0,007	0,010	0,032	0,019	0,008	0,023	0,005
16.10.02 4:30	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
16.10.02 6:30	0,468	0,029	0,000	0,005	0,018	0,012	0,000	0,011	0,000
16.10.02 8:22	0,521	0,036	0,009	0,005	0,015	0,011	0,000	0,000	0,002
16.10.02 22:00	0,386	0,023	0,001	0,004	0,018	0,018	0,007	0,000	0,003
17.10.02 0:00	0,369	0,020	0,006	0,003	0,012	0,015	0,014	0,010	0,001
17.10.02 1:55	0,379	0,027	0,006	0,003	0,014	0,015	0,000	0,000	0,002
17.10.02 3:39	0,424	0,035	0,013	0,004	0,020	0,014	0,000	0,000	0,017
17.10.02 12:02	0,652	0,074	0,020	0,007	0,022	0,042	0,007	0,000	0,014
18.10.02 9:00	0,554	0,066	0,017	0,009	0,021	0,031	0,013	0,000	0,013
18.10.02 10:52	0,731	0,081	0,018	0,012	0,031	0,046	0,024	0,054	0,020
18.10.02 17:00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
18.10.02 19:00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
18.10.02 20:55	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
18.10.02 23:00	0,377	0,039	0,013	0,004	0,013	0,022	0,013	0,013	0,013
19.10.02 0:25	1,464	0,087	0,013	0,004	0,008	0,029	0,000	0,000	0,007
21.10.02 22:32	0,445	0,049	0,009	0,005	0,018	0,013	0,000	0,000	0,001
22.10.02 0:27	0,425	0,039	0,013	0,003	0,008	0,013	0,000	0,000	0,003
23.10.02 22:30	0,418	0,053	0,010	0,004	0,026	0,021	0,016	0,057	0,005
24.10.02 0:30	0,320	0,050	0,014	0,004	0,007	0,014	0,000	0,000	0,004
24.10.02 2:25	0,417	0,052	0,013	0,003	0,011	0,014	0,000	0,000	0,007
24.10.02 4:08	0,430	0,028	0,010	0,004	0,002	0,012	0,000	0,000	0,009
24.10.02 7:30	0,389	0,032	0,011	0,005	0,010	0,016	0,011	0,020	0,006
24.10.02 9:30	0,564	0,047	0,010	0,004	0,002	0,011	0,000	0,000	0,003
24.10.02 11:25	0,501	0,052	0,010	0,003	0,005	0,015	0,000	0,000	0,004

Datum/Uhrzeit (UTC)	o-Tolyl- aldehyd	m-Tolyl- aldehyd	p-Tolyl- aldehyd	Glyoxal	Methyl- glyoxal	Biacetyl	Glykol- aldehyd	Hydroxy- acetone	Acrolein
3.10.02 10:04	0,002	0,000	0,000	0,017	0,043	0,009	0,015	0,011	0,033
3.10.02 11:50	0,003	0,000	0,000	0,031	0,062	0,010	0,024	0,017	0,037
3.10.02 14:00	0,003	0,003	0,001	0,048	0,061	0,011	0,020	0,016	0,032
3.10.02 17:52	0,006	0,006	0,003	0,060	0,053	0,017	0,022	0,018	0,042
14.10.02 12:56	0,003	0,003	0,002	0,013	0,025	0,006	0,015	0,011	0,025
15.10.02 7:30	0,002	0,003	0,001	0,013	0,026	0,011	0,011	0,011	0,029
15.10.02 9:30	0,002	0,003	0,001	0,016	0,032	0,010	0,014	0,011	0,028
15.10.02 11:25	0,003	0,003	0,001	0,012	0,036	0,009	0,018	0,013	0,026
16.10.02 4:30	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
16.10.02 6:30	0,003	0,002	0,001	0,008	0,023	0,006	0,009	0,008	0,013
16.10.02 8:22	0,003	0,001	0,001	0,016	0,027	0,005	0,011	0,009	0,015
16.10.02 22:00	0,003	0,001	0,001	0,006	0,018	0,003	0,011	0,006	0,010
17.10.02 0:00	0,002	0,000	0,000	0,005	0,015	0,003	0,009	0,005	0,008
17.10.02 1:55	0,002	0,001	0,001	0,004	0,016	0,004	0,007	0,005	0,008
17.10.02 3:39	0,004	0,002	0,001	0,008	0,019	0,003	0,011	0,006	0,015
17.10.02 12:02	0,007	0,005	0,003	0,009	0,031	0,007	0,017	0,013	0,028
18.10.02 9:00	0,002	0,003	0,002	0,013	0,023	0,006	0,015	0,009	0,022
18.10.02 10:52	0,004	0,006	0,004	0,020	0,029	0,009	0,018	0,010	0,030
18.10.02 17:00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
18.10.02 19:00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
18.10.02 20:55	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
18.10.02 23:00	0,003	0,004	0,003	0,013	0,020	0,004	0,011	0,007	0,014
19.10.02 0:25	0,006	0,003	0,001	0,010	0,030	0,005	0,018	0,010	0,051
21.10.02 22:32	0,002	0,003	0,001	0,010	0,021	0,004	0,010	0,006	0,016
22.10.02 0:27	0,002	0,002	0,001	0,010	0,036	0,004	0,008	0,006	0,014
23.10.02 22:30	0,002	0,003	0,001	0,009	0,016	0,006	0,008	0,005	0,014
24.10.02 0:30	0,002	0,002	0,002	0,006	0,013	0,002	0,006	0,005	0,017
24.10.02 2:25	0,002	0,002	0,001	0,006	0,013	0,003	0,006	0,004	0,015
24.10.02 4:08	0,004	0,000	0,000	0,005	0,014	0,002	0,013	0,007	0,016
24.10.02 7:30	0,002	0,001	0,001	0,006	0,014	0,004	0,010	0,005	0,019
24.10.02 9:30	0,002	0,002	0,001	0,006	0,019	0,003	0,007	0,005	0,027
24.10.02 11:25	0,002	0,001	0,001	0,007	0,020	0,003	0,010	0,005	0,025

Datum/Uhrzeit (UTC)	Meth- acrolein	Methyl- vinylketon	Croton- aldehyd	Blätter- aldehyd	2-Pen- tanon	3-Pen- tanon	3-Hexa- non	2-Hexa- non	Methyl- ethylketon
3.10.02 10:04	0,002	0,009	0,005	0,003	0,011	0,000	0,002	0,006	0,107
3.10.02 11:50	0,021	0,011	0,005	0,002	0,016	0,002	0,002	0,006	0,184
3.10.02 14:00	0,007	0,009	0,006	0,003	0,011	0,001	0,002	0,006	0,119
3.10.02 17:52	0,014	0,013	0,008	0,006	0,004	0,000	0,000	0,000	0,172
14.10.02 12:56	0,013	0,008	0,006	0,003	0,009	0,001	0,003	0,005	0,100
15.10.02 7:30	0,009	0,009	0,013	0,006	0,027	0,005	0,000	0,001	0,081
15.10.02 9:30	0,006	0,007	0,007	0,005	0,013	0,005	0,000	0,002	0,079
15.10.02 11:25	0,007	0,007	0,007	0,005	0,012	0,008	0,005	0,006	0,108
16.10.02 4:30	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
16.10.02 6:30	0,004	0,005	0,004	0,002	0,004	0,000	0,000	0,001	0,061
16.10.02 8:22	0,009	0,005	0,005	0,003	0,005	0,000	0,007	0,008	0,075
16.10.02 22:00	0,003	0,004	0,005	0,001	0,006	0,002	0,000	0,002	0,048
17.10.02 0:00	0,004	0,004	0,004	0,001	0,004	0,005	0,000	0,002	0,056
17.10.02 1:55	0,001	0,003	0,005	0,001	0,005	0,003	0,000	0,000	0,031
17.10.02 3:39	0,000	0,008	0,005	0,001	0,005	0,010	0,000	0,003	0,103
17.10.02 12:02	0,013	0,012	0,014	0,003	0,008	0,025	0,000	0,000	0,102
18.10.02 9:00	0,006	0,007	0,008	0,002	0,009	0,019	0,003	0,006	0,076

Datum/Uhrzeit (UTC)	Meth- acrolein	Methyl- vinylketon	Croton- aldehyd	Blätter- aldehyd	2-Pen- tanon	3-Pen- tanon	3-Hexa- non	2-Hexa- non	Methyl- ethylketon
18.10.02 10:52	0,013	0,009	0,009	0,003	0,018	0,027	0,008	0,008	0,139
18.10.02 17:00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
18.10.02 19:00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
18.10.02 20:55	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
18.10.02 23:00	0,023	0,005	0,004	0,003	0,005	0,017	0,003	0,004	0,099
19.10.02 0:25	0,016	0,027	0,008	0,002	0,026	0,022	0,002	0,010	0,302
21.10.02 22:32	0,003	0,005	0,007	0,002	0,012	0,005	0,000	0,001	0,067
22.10.02 0:27	0,003	0,004	0,006	0,002	0,008	0,007	0,000	0,001	0,074
23.10.02 22:30	0,003	0,004	0,006	0,002	0,011	0,011	0,000	0,000	0,072
24.10.02 0:30	0,003	0,004	0,005	0,002	0,008	0,014	0,000	0,001	0,076
24.10.02 2:25	0,002	0,005	0,006	0,002	0,008	0,016	0,000	0,002	0,080
24.10.02 4:08	0,024	0,007	0,005	0,002	0,005	0,014	0,000	0,003	0,076
24.10.02 7:30	0,011	0,007	0,006	0,001	0,008	0,015	0,001	0,003	0,075
24.10.02 9:30	0,004	0,007	0,004	0,002	0,006	0,011	0,000	0,000	0,083
24.10.02 11:25	0,003	0,008	0,003	0,003	0,002	0,009	0,000	0,000	0,067

**Tabelle 10-19:** Wolkendurchgangsexperiment FEBUKO 2002, Station Schmücke  
(Wolkenwasser), Konzentration im Wolkenwasser in  $\mu\text{mol/L}$ .

Datum/Uhrzeit (UTC)	Form- aldehyd	Acet- aldehyd	Propanal	Aceton	Glyoxal	Methyl- glyoxal	Biacetyl
3.10.02 10:00	8,636	2,242	0,319	2,148	13,576	6,513	0,587
3.10.02 11:45	7,272	2,144	0,409	1,737	13,277	5,618	0,567
3.10.02 13:55	5,411	1,158	0,254	1,001	7,979	4,451	0,335
15.10.02 7:30	2,118	0,602	0,179	0,622	4,647	2,795	0,216
15.10.02 9:30	3,130	1,915	0,224	0,952	6,779	3,936	0,302
16.10.02 4:30	1,040	2,054	0,143	0,752	0,971	0,546	0,141
16.10.02 4:30	0,939	0,708	0,095	0,518	1,260	0,636	0,106
16.10.02 6:30	1,484	1,960	0,135	0,662	1,159	0,659	0,129
16.10.02 6:30	1,354	0,275	0,073	0,355	1,393	0,975	0,168
16.10.02 8:05	1,540	0,414	0,084	0,430	1,860	1,043	0,102
16.10.02 22:00	1,387	1,191	0,135	0,770	1,210	0,605	0,124
17.10.02 0:00	0,954	0,319	0,066	0,447	0,770	0,408	0,065
17.10.02 2:00	1,095	0,226	0,071	0,403	1,005	0,578	0,076
17.10.02 3:30	1,387	0,348	0,095	0,490	0,765	0,399	0,066
17.10.02 12:30	1,462	0,647	0,139	0,528	2,146	0,793	0,108
18.10.02 9:00	2,852	2,398	0,238	1,021	3,886	2,184	0,314
18.10.02 17:00	1,319	0,447	0,136	0,315	2,893	1,355	0,120
18.10.02 19:00	1,136	0,349	0,084	0,367	1,852	0,868	0,084
18.10.02 21:00	1,422	0,356	0,096	0,379	1,690	0,940	0,087
18.10.02 23:00	1,271	0,306	0,068	0,319	1,549	0,875	0,080
19.10.02 0:30	1,474	0,261	0,067	0,319	1,035	0,627	0,072
21.10.02 22:30	1,228	0,344	0,114	0,613	1,053	0,713	0,100
22.10.02 0:30	1,244	0,421	0,237	0,366	1,227	0,933	0,090
23.10.02 22:30	1,345	0,418	0,256	0,338	2,016	1,221	0,099
23.10.02 12:30	1,268	0,291	0,079	0,334	1,883	1,052	0,073
24.10.02 2:30	1,113	0,256	0,067	0,284	1,160	0,576	0,059
24.10.02 4:00	1,193	0,196	0,056	0,241	0,899	0,570	0,059
24.10.02 7:30	1,387	0,285	0,098	0,328	0,754	0,554	0,061
24.10.02 9:15	1,722	0,413	0,100	0,351	2,326	1,082	0,093



Datum/Uhrzeit (UTC)	Acet- aldehyd	Propanal	Butanal	Pentanal	Hexanal	Heptanal	Octanal	Nonanal	Benz- aldehyd
17.10.02 12:22	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,014
18.10.02 9:02	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,013
18.10.02 11:02	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,011
18.10.02 17:03	0,474	0,063	0,031	0,012	0,036	0,033	0,021	0,056	0,007
18.10.02 19:03	0,507	0,037	0,008	0,002	0,005	0,007	0,001	0,000	0,012
18.10.02 20:56	0,482	0,055	0,020	0,007	0,017	0,017	0,004	0,000	0,008
18.10.02 23:00	0,619	0,069	0,019	0,010	0,037	0,025	0,012	0,021	0,010
19.10.02 0:30	0,439	0,057	0,032	0,008	0,026	0,042	0,033	0,081	0,014
21.10.02 22:36	0,415	0,033	0,006	0,004	0,017	0,022	0,021	0,049	0,003
22.10.02 0:26	0,588	0,035	0,007	0,005	0,025	0,019	0,012	0,030	0,005
23.10.02 22:37	0,409	0,060	0,032	0,016	0,023	0,039	0,027	0,034	0,011
24.10.02 0:37	0,452	0,037	0,010	0,004	0,015	0,013	0,010	0,011	0,017
24.10.02 2:28	0,536	0,042	0,015	0,009	0,027	0,021	0,019	0,020	0,009
24.10.02 4:00	0,465	0,025	0,000	0,000	0,007	0,003	0,000	0,000	0,004
24.10.02 7:30	0,478	0,029	0,010	0,009	0,008	0,013	0,007	0,018	0,007
24.10.02 9:30	0,497	0,032	0,009	0,004	0,005	0,014	0,003	0,000	0,006
24.10.02 11:25	0,485	0,033	0,015	0,003	0,022	0,011	0,008	0,000	0,003

Datum/Uhrzeit (UTC)	o-Tolyl- aldehyd	m-Tolyl- aldehyd	p-Tolyl- aldehyd	Glyoxal	Methyl- glyoxal	Biacetyl	Glykol- aldehyd	Hydroxy- acetone	Acrolein
3.10.02 10:00	0,003	0,004	0,001	0,017	0,023	0,004	0,016	0,010	0,036
3.10.02 11:44	0,003	0,005	0,001	0,029	0,071	0,006	0,026	0,018	0,029
3.10.02 13:58	0,002	0,003	0,001	0,033	0,062	0,004	0,023	0,014	0,028
3.10.02 17:50	0,007	0,005	0,000	0,029	0,062	0,008	0,040	0,019	0,049
14.10.02 13:03	0,003	0,000	0,001	0,018	0,031	0,006	0,023	0,009	0,019
15.10.02 7:30	0,003	0,000	0,001	0,017	0,032	0,007	0,019	0,009	0,021
15.10.02 9:30	0,003	0,000	0,001	0,018	0,039	0,006	0,021	0,010	0,025
15.10.02 11:25	0,004	0,000	0,000	0,017	0,046	0,006	0,025	0,010	0,026
16.10.02 4:30	0,004	0,000	0,000	0,011	0,060	0,004	0,019	0,010	0,013
16.10.02 6:30	0,004	0,000	0,001	0,012	0,024	0,005	0,018	0,006	0,015
16.10.02 8:25	0,005	0,000	0,002	0,016	0,029	0,006	0,019	0,008	0,012
16.10.02 22:06	0,003	0,000	0,001	0,010	0,020	0,006	0,013	0,006	0,012
17.10.02 0:06	0,003	0,000	0,002	0,013	0,020	0,007	0,011	0,008	0,011
17.10.02 1:58	0,003	0,000	0,003	0,012	0,021	0,005	0,014	0,009	0,011
17.10.02 3:34	0,004	0,000	0,003	0,013	0,028	0,011	0,017	0,009	0,052
17.10.02 12:22	0,005	0,000	0,002	0,017	0,028	0,007	0,025	0,012	0,032
18.10.02 9:02	0,002	0,000	0,001	0,017	0,021	0,005	0,017	0,010	0,021
18.10.02 11:02	0,003	0,000	0,003	0,025	0,025	0,008	0,018	0,010	0,024
18.10.02 17:03	0,002	0,001	0,001	0,014	0,019	0,005	0,011	0,008	0,022
18.10.02 19:03	0,003	0,003	0,001	0,014	0,020	0,003	0,009	0,006	0,013
18.10.02 20:56	0,003	0,001	0,001	0,013	0,018	0,004	0,011	0,007	0,016
18.10.02 23:00	0,003	0,002	0,001	0,012	0,018	0,005	0,010	0,007	0,027
19.10.02 0:30	0,005	0,008	0,002	0,016	0,029	0,004	0,018	0,010	0,018
21.10.02 22:36	0,003	0,004	0,001	0,012	0,020	0,005	0,010	0,007	0,013
22.10.02 0:26	0,003	0,003	0,002	0,012	0,026	0,007	0,011	0,008	0,015
23.10.02 22:37	0,003	0,005	0,001	0,010	0,018	0,003	0,012	0,004	0,014
24.10.02 0:37	0,003	0,002	0,001	0,010	0,015	0,003	0,011	0,005	0,012
24.10.02 2:28	0,003	0,002	0,001	0,009	0,016	0,004	0,011	0,005	0,012
24.10.02 4:00	0,005	0,002	0,001	0,007	0,020	0,001	0,012	0,006	0,014
24.10.02 7:30	0,002	0,001	0,000	0,007	0,028	0,003	0,016	0,042	0,012
24.10.02 9:30	0,002	0,001	0,000	0,015	0,042	0,002	0,020	0,005	0,012
24.10.02 11:25	0,003	0,001	0,001	0,010	0,041	0,002	0,012	0,006	0,013



Datum/Uhrzeit (UTC)	Meth- acrolein	Methyl- vinylketon	Croton- aldehyd	Blätter- aldehyd	2-Penta- non	3-Penta- non	3-Hexa- non	2-Hexa- non	Methyl- ethylketon
3.10.02 10:00	0,012	0,007	0,002	0,001	0,012	0,004	0,000	0,002	0,123
3.10.02 11:44	0,005	0,008	0,003	0,003	0,010	0,000	0,004	0,005	0,125
3.10.02 13:58	0,004	0,007	0,004	0,002	0,015	0,003	0,001	0,005	0,120
3.10.02 17:50	0,020	0,018	0,009	0,003	0,023	0,000	0,000	0,004	0,246
14.10.02 13:03	0,009	0,017	0,004	0,000	0,009	0,007	0,000	0,000	0,092
15.10.02 7:30	0,006	0,012	0,004	0,000	0,008	0,002	0,000	0,000	0,084
15.10.02 9:30	0,009	0,013	0,006	0,000	0,013	0,012	0,000	0,000	0,114
15.10.02 11:25	0,034	0,017	0,004	0,000	0,013	0,013	0,000	0,000	0,167
16.10.02 4:30	0,008	0,019	0,003	0,000	0,003	0,003	0,000	0,000	0,072
16.10.02 6:30	0,010	0,013	0,005	0,000	0,007	0,013	0,000	0,000	0,078
16.10.02 8:25	0,008	0,014	0,005	0,000	0,006	0,016	0,000	0,000	0,070
16.10.02 22:06	0,005	0,006	0,006	0,000	0,006	0,003	0,000	0,000	0,042
17.10.02 0:06	0,010	0,007	0,005	0,000	0,006	0,007	0,000	0,000	0,030
17.10.02 1:58	0,013	0,008	0,006	0,000	0,005	0,009	0,000	0,000	0,039
17.10.02 3:34	0,015	0,031	0,012	0,000	0,022	0,024	0,000	0,000	0,185
17.10.02 12:22	0,113	0,017	0,013	0,000	0,022	0,039	0,000	0,000	0,190
18.10.02 9:02	0,013	0,009	0,007	0,000	0,010	0,021	0,000	0,000	0,089
18.10.02 11:02	0,018	0,009	0,008	0,000	0,020	0,026	0,000	0,000	0,112
18.10.02 17:03	0,013	0,009	0,007	0,002	0,011	0,021	0,003	0,005	0,097
18.10.02 19:03	0,035	0,006	0,003	0,002	0,003	0,012	0,003	0,003	0,073
18.10.02 20:56	0,011	0,007	0,005	0,002	0,007	0,018	0,001	0,003	0,064
18.10.02 23:00	0,015	0,012	0,006	0,002	0,009	0,017	0,003	0,003	0,067
19.10.02 0:30	0,009	0,009	0,009	0,003	0,011	0,024	0,000	0,008	0,060
21.10.02 22:36	0,003	0,005	0,003	0,002	0,002	0,003	0,000	0,004	0,038
22.10.02 0:26	0,004	0,007	0,005	0,002	0,005	0,008	0,000	0,003	0,104
23.10.02 22:37	0,029	0,005	0,003	0,002	0,007	0,017	0,002	0,006	0,092
24.10.02 0:37	0,002	0,004	0,003	0,002	0,005	0,014	0,000	0,004	0,058
24.10.02 2:28	0,008	0,006	0,007	0,002	0,010	0,018	0,003	0,003	0,067
24.10.02 4:00	0,000	0,001	0,004	0,001	0,004	0,008	0,000	0,000	0,019
24.10.02 7:30	0,000	0,005	0,004	0,002	0,006	0,012	0,013	0,011	0,052
24.10.02 9:30	0,001	0,004	0,003	0,001	0,003	0,009	0,005	0,004	0,047
24.10.02 11:25	0,002	0,005	0,004	0,002	0,004	0,007	0,000	0,001	0,039



---

## **LEBENS LAUF**

### **Persönliche Daten**

Name	Birgit Traser, geb. Svrčina
Familienstand	verheiratet, 2 Kinder, 5 und 9 Jahre alt
Geburtsdaten:	25. Februar 1975 in Darmstadt

### **Schulische Ausbildung**

1981– 1985	Grundschule Christian-Morgenstern-Schule, Darmstadt
1985 – 1994	Gymnasium Edith-Stein-Schule, Darmstadt Abschluss: Abitur

### **Studium**

1994 – 1999	Studium der Chemie an der Technische Universität Darmstadt
Januar 2000 – August 2000	Diplomarbeit bei Prof. Dr. K. Bächmann
August 2000	Abschluss: Diplomingenieur Chemie
Oktober 2000 – Juni 2010	Promotionsstudium bei Prof. Dr. K. Bächmann in der Fachrichtung Chemie an der TU-Darmstadt
Mai 2005 – Mai 2007	Elternzeit



---

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Weiterhin erkläre ich, dass ich noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Darmstadt, 09. Juli 2010

Birgit Traser